

**Titre:** Influence de la composition des sols sur la spéciation et la toxicité  
du chrome, du cuivre et de l'arsenic dans des sols contaminés par  
du CCA  
**Title:**

**Auteur:** Florina Cristina Balasoïu  
**Author:**

**Date:** 2001

**Type:** Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

**Référence:** Balasoïu, F. C. (2001). Influence de la composition des sols sur la spéciation et la  
toxicité du chrome, du cuivre et de l'arsenic dans des sols contaminés par du CCA  
**Citation:** [Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie.  
<https://publications.polymtl.ca/6950/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**  
Open Access document in PolyPublie

**URL de PolyPublie:**  
PolyPublie URL: <https://publications.polymtl.ca/6950/>

**Directeurs de  
recherche:**  
Advisors:

**Programme:** Non spécifié  
Program:

**UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL**

**INFLUENCE DE LA COMPOSITION DES SOLS SUR LA SPÉCIATION ET LA  
TOXICITÉ DU CHROME, DU CUIVRE ET DE L'ARSENIC DANS DES SOLS  
CONTAMINÉS PAR DU CCA**

**FLORINA CRISTINA BALASOIU  
DÉPARTEMENT DE GÉNIE CHIMIQUE  
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL**

**MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION  
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES  
(GÉNIE CHIMIQUE)  
FÉVRIER 2001**

**© Florina Cristina Balasoiu, 2001.**

---



**National Library  
of Canada**

**Acquisitions and  
Bibliographic Services**

**385 Wellington Street  
Ottawa ON K1A 0N4  
Canada**

**Bibliothèque nationale  
du Canada**

**Acquisitions et  
services bibliographiques**

**385, rue Wellington  
Ottawa ON K1A 0N4  
Canada**

*Your file Votre référence*

*Our file Notre référence*

**The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.**

**The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.**

**L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.**

**L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.**

**0-612-65556-3**

**Canada**

**UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL**

**ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL**

**Ce mémoire intitulé :**

**INFLUENCE DE LA COMPOSITION DES SOLS SUR LA SPÉCIATION ET LA  
TOXICITÉ DU CHROME, DU CUIVRE ET DE L'ARSENIC DANS DES SOLS  
CONTAMINÉS PAR DU CCA**

**présenté par : BALASOIU Florina Cristina**

**en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées**

**a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :**

**M. GUY Christophe, Ph.D., président**

**Mme. DESCHÊNES Louise, Ph.D., membre et directrice de recherche**

**M. ZAGURY Gérald J., Ph.D., membre et codirecteur de recherche**

**M. CHASSÉ Raynald, Ph.D., membre**



*À la mémoire de mon père*

*À ma famille*

## REMERCIEMENTS

Même s'il ne porte qu'une seule griffe, la réalisation d'un ouvrage comme celui-ci n'en demeure pas moins un travail d'équipe. C'est pourquoi je tiens à remercier spécialement tous ceux et celles qui, de près et de loin, par leur appui, leur réconfort ou leur aide concrète, ont collaboré à la réalisation de ce travail. D'abord, je tiens à exprimer ma gratitude à ma directrice de recherche, Louise Deschênes pour l'appui et les conseils qu'elle m'a accordés tout au long de mes études.

J'exprime aussi toute ma reconnaissance à mon codirecteur de recherche, Gérald J. Zagury pour la confiance qu'il a eue en moi, pour les aptitudes d'organisateur et de recherche qu'il m'a inculquées et, enfin, pour toute sa disponibilité et toutes les précieuses directives. Parmi les dernières, je ne peux pas m'empêcher de nommer la rigueur linguistique.

J'aimerais remercier Réjean Samson d'avoir eu confiance en moi et de m'avoir acceptée comme étudiante au sein de la Chaire.

Une appréciation toute particulière est adressée à Sandra Estrela, Manon Leduc et Jean-Philippe Bertrand pour leur collaboration à la phase expérimentale de ce projet. Je tiens à remercier le Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec (CEAEQ) pour la réalisation des tests de toxicité. Toute mon amitié à mes collègues (spécialement à Ioana) pour tous les bons moments passés pendant mon séjour à la Chaire.

Je tiens à témoigner ma plus profonde reconnaissance à mon époux Eduard, ma famille et mes amies de Roumanie pour leurs encouragements, leurs conseils, leur patience et leur amour sans limite. J'espère, quant à moi, avoir été à la hauteur de leurs espérances comme ils ont eux-même été à la hauteur des miennes.

## RÉSUMÉ

L'utilisation de plus en plus importante de l'arséniate de cuivre chromaté (CCA) comme agent de préservation du bois partout dans le monde a généré une nouvelle problématique environnementale. Les critères sur la qualité des sols établis par les agences de protection de l'environnement sont basés sur l'évaluation de la concentration totale d'un contaminant dans le sol. Ce paramètre donne des informations concernant le possible enrichissement du sol avec des contaminants, mais généralement et pour la plupart des éléments, ce n'est pas un critère suffisant pour estimer leur effet biologique.

De nouvelles approches sur l'évaluation du danger associé aux contaminants ont été proposées. Ainsi, la combinaison des analyses chimiques avec les tests de toxicité permet d'évaluer plus précisément les effets d'un contaminant dans le sol.

Très peu d'études ont été réalisées sur la contamination des sols par la solution de CCA, mais les métaux qui la composent (Cr, Cu et As) ont reçu une ample attention. La composition et les propriétés physico-chimiques du sol jouent un rôle prépondérant sur la forme chimique et la toxicité des métaux, mais la relation entre le type de sol et la toxicité n'a pas été clairement établie et aucune étude systématique n'a été réalisée à ce sujet.

Le but de ce projet est de déterminer l'influence de la composition et des propriétés physico-chimiques du sol sur la rétention, la forme chimique et la toxicité des métaux présents dans des sols contaminés par du CCA. L'hypothèse de recherche qui est à la base de ce projet est la suivante: "Une modification des caractéristiques physico-chimiques du sol se traduit par une modification des formes chimiques des métaux (Cr, Cu, As) présents dans un sol contaminé au CCA, et donc par une différence mesurable de la toxicité".

Le nombre et la composition des sols ont été déterminés à l'aide d'un algorithme spécifique aux modèles statistiques impliquant des mélanges. La répartition du Cr et du Cu dans les sols synthétiques a été étudiée avec une méthode d'extraction séquentielle. La spéciation de l'As a été déterminée selon une méthode modifiée d'extraction avec des solvants. La toxicité des sols synthétiques contaminés par du CCA a été évaluée sur deux organismes, soit le ver de terre *Eisenia foetida* et l'orge *Hordeum vulgare*.

Les composants des sols synthétiques sont: l'argile, la matière organique, le sable et le limon. Neuf compositions ont été retenues. Leur contenu en argile et en matière organique varie respectivement de 5 à 30 % et de 0,5 à 15 %. Les sols contiennent également 25 % de limon et une quantité de sable qui dépend des proportions des autres composants. Le sable et le limon ont été obtenus à partir d'un sol naturel. L'argile (la kaolinite) et la matière organique (la tourbe de sphaigne) utilisées sont des produits commerciaux.

La caractérisation physico-chimique des composants purs et des sols synthétiques non-contaminés a révélé que la tourbe a une influence importante sur la capacité d'échange cationique (CEC) et la capacité tampon des sols. La contribution de l'argile à la CEC est mineure. La surface spécifique des sols est reliée à la présence de l'argile.

Une procédure de contamination artificielle avec du CCA a été mise au point. La rétention du Cr et du Cu varie largement avec le type de sol, en augmentant avec la teneur en matière organique. Au contraire, les sols minéraux ainsi que les sols organiques ont une capacité élevée de rétention de l'arsenic.

La répartition des métaux dans les différentes fractions varie fortement avec la composition et les caractéristiques du sol. La proportion de Cr et du Cu dans la fraction soluble et échangeable est très élevée (surtout pour le Cu) dans les sols minéraux, mais elle diminue rapidement (surtout pour le Cr) dans les sols organiques.

La spéciation de l'As a montré que cet élément se trouve principalement sous forme pentavalente (68,7 - 95%). De plus, la proportion d'As trivalent augmente avec la teneur en matière organique. Une réduction chimique ou biologique de l'As (V) à As (III) a eu lieu dans les sols contaminés par du CCA puisque l'As est pentavalent dans la solution de CCA.

Pour tous les organismes testés, la toxicité est plus élevée dans les sols minéraux que dans les sols organiques, même s'ils sont moins contaminés par le CCA. La toxicité diminue avec l'augmentation du contenu en matière organique. Les réponses toxiques des deux organismes testés sont différentes, ainsi, l'orge est plus sensible que le ver de terre.

Pour le ver de terre, la toxicité des sols synthétiques contaminés par du CCA est plutôt reliée à la présence du Cr et du Cu. La proportion d'As(III) présente dans les sols organiques ne semble pas suffisante pour avoir des effets toxiques sur le ver. Ainsi, la toxicité des sols a pu être expliquée par les résultats de l'extraction séquentielle des métaux lourds. Une proportion élevée de métaux dans la fraction soluble et échangeable des sols est liée directement à une toxicité importante.

Dans le cas de l'orge, les concentrations testées ont été trop élevées et l'influence du type de sol n'a pas été marquante.

Donc, l'hypothèse de recherche proposée au départ a été validée. Les résultats obtenus confirment que les différentes caractéristiques des sols synthétiques ont une influence majeure sur la forme chimique et sur la biodisponibilité du Cu, du Cr et de l'As. De plus, ces résultats peuvent s'avérer utiles pour la gestion de sols à la base des poteaux ou des sites à proximité des usines de traitement du bois avec du CCA.

## **ABSTRACT**

In recent years, the use of organic wood preserving chemicals has been the subject of concern of regulatory authorities. For their part, inorganic waterborne preservatives, such as chromated copper arsenate (CCA) have proven their effectiveness. Despite their broad use, there is increasing concern about a possible soils contamination.

The current regulations of soil quality in North America and Europe are based on total soil metal concentration. This parameter gives information about the possible contaminant enrichment of soil, but is not sufficient to estimate their biological effect. New approaches have been proposed with regard to the contaminant hazard assessment. Therefore, the combined uses of chemical and toxicological testing provide a more reliable indication on the effects of a contaminant in soil.

While data pertaining to the CCA-contaminated soil is limited, the metals (Cr, Cu, and As) that compose this wood preserving agent received a great deal of attention. The composition and physicochemical properties of soil play an important role on the chemical form and toxicity of metals, but the relation between soil type and toxicity wasn't established with accuracy and no systematic studies were done on this subject.

The aim of this research project was to determine the influence of composition and physicochemical properties of soil on the retention, the chemical form and the toxicity of metals present in CCA-contaminated soil. The research hypothesis was: "A modification of the physico-chemical characteristics of soil induces a modification of the chemical form of the metals (Cr, Cu, and As) present in the various CCA-contaminated soils, and, consequently, a noticeable difference of their toxicity".

A statistical mixture design was used to set up the number of soils and their respective composition. Cu and Cr partitioning was investigated using sequential extraction

procedure, while As speciation (As(III) or As(V)) in soils was assessed by a modified solvent extraction method. The toxicity of CCA-contaminated soil was assessed using two organisms: earthworm (*Eisenia foetida*) and barley (*Hordeum vulgare*).

Four individual soil components were selected: clay, organic matter, sand, and silt. Nine different types of soil were first chosen with a statistical algorithm designed for mixture models. Their organic matter and clay contents ranged from 0,5 to 15 % and 5 to 30 % respectively. The silt proportion was kept constant (25 %) and sand proportion was varied. The sand and the silt were prepared from a natural soil. Commercial clay (kaolinite) and organic matter (*Sphagnum* peat moss) were used.

The physico-chemical characterization of the nine soils showed that organic matter has a strong influence on the cation exchange capacity (CEC), on the buffer capacity of the soil, and on the Cu and Cr retention whereas kaolinite's contribution to the CEC was minor. The specific surface area depends largely on the amount of kaolinite.

A CCA contamination procedure was developed. Total Cu and Cr concentrations retained in the nine contaminated soils varied considerably depending on the soil type. Average metal retention in mineral soils was low but increased dramatically in highly organic soils. However, both organic and mineral soils demonstrated a very high sorption of added As.

Cu and Cr partitioning in nine synthetic soils varied with soil type. The levels of Cu and Cr in the labile fraction were higher in mineral soils, which present a potential risk. The level of Cr found in a reducible form (potentially mobile under strong reducing conditions) in the nine soils was relatively high and constant. In short, metals present in organic soils contaminated with CCA were less mobile and less bioavailable than metals present in mineral soils. Globally, Cu was more mobile than Cr.

Arsenic speciation results revealed that this element was principally present in the pentavalent state (68,7 to 95%). Nevertheless, in moderately and highly organic soils, arsenite was found in significant proportions (average value of 29 % in highly organic soils). This indicated that chemical or biological reduction of arsenate to arsenite occurred in the CCA-contaminated soil since the original species in CCA is As(V).

Even though mineral soils were less contaminated than organic soils for the tested organisms, they were more toxic. The toxicity diminished with the increase of organic matter content. The toxic responses of tested organisms were different, barley being more sensitive than earthworm.

For earthworms, the toxicity of CCA-contaminated soil was correlated rather with the presence of Cu and Cr than As. The proportion of As(III) wasn't sufficient to produce toxic effects on earthworms. The toxicity was explained using the results of heavy metal partitioning. A large proportion of contaminant in the soluble and exchangeable fraction is directly related to a high toxicity.

For barley, tested concentrations were excessively high and the soil type influence wasn't significant.

The research hypothesis initially proposed was validated. The results obtained confirm that the different characteristics of the synthetic soils have a clear effect on chemical form and bioavailability of Cu, Cr, and As. Moreover, the results can be useful for the management of the CCA-contaminated soils (near CCA-treated poles or treatment timber sites).



## TABLE DE MATIÈRES

<b>DÉDICACE.....</b>	<b>iv</b>
<b>REMERCIEMENTS.....</b>	<b>v</b>
<b>RÉSUMÉ.....</b>	<b>vi</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>ix</b>
<b>TABLE DES MATIÈRES.....</b>	<b>xii</b>
<b>LISTE DES TABLEAUX.....</b>	<b>xvi</b>
<b>LISTE DES FIGURES.....</b>	<b>xvii</b>
<b>LISTE DES ANNEXES.....</b>	<b>xviii</b>
 <b>CHAPITRE 1 INTRODUCTION.....</b>	 <b>1</b>
<b>1.1 Problématique.....</b>	<b>1</b>
<b>1.2 Hypothèse de recherche et objectifs.....</b>	<b>2</b>
 <b>CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE.....</b>	 <b>3</b>
<b>2.1 Arséniate de cuivre chromaté (CCA).....</b>	<b>4</b>
2.1.1 Caractéristiques.....	4
2.1.2 Fabrication, fixation et spéciation.....	5
2.1.3 Voies de contamination.....	6
<b>2.2 Caractéristiques du sol.....</b>	<b>8</b>
2.2.1 Composition du sol.....	9
2.2.1.1 Constituants inorganiques.....	9
2.2.1.2 Constituants organiques.....	10
2.2.2 Granulométrie du sol.....	11
2.2.3 pH du sol.....	12
2.2.4 Capacité d'échange cationique (CEC).....	12
2.2.5 Capacité tampon.....	13
<b>2.3 Interactions du CCA avec le sol.....</b>	<b>14</b>

2.3.1 Mécanismes d'interaction.....	14
2.3.2 Contamination du sol par le CCA.....	16
<b>2.4 Méthodes d'évaluation de la forme chimique des métaux dans le sol.....</b>	<b>19</b>
2.4.1 Extraction séquentielle des métaux lourds.....	19
2.4.2 Spéciation de l'arsenic.....	22
<b>2.5 Biodisponibilité.....</b>	<b>24</b>
<b>2.6 Méthodes d'évaluation de la toxicité des métaux présents dans le sol.....</b>	<b>27</b>
2.6.1 Test standard avec le ver de terre <i>Eisenia foetida</i> .....	28
2.6.1.1 Espèces de ver de terre.....	28
2.6.1.2 Voies de contact.....	29
2.6.1.3 Toxicité du CCA pour le ver de terre.....	30
2.6.1.4 Toxicité des métaux pour le ver de terre.....	31
2.6.2 Tests standard avec l'orge <i>Hordeum vulgare</i> .....	31
2.6.2.1 Types de tests avec les plantes.....	31
2.6.2.2 Absorption et effets toxiques des métaux.....	32
2.6.2.3 Toxicité du CCA pour les plantes.....	33
2.6.2.4 Toxicité du chrome, du cuivre et de l'arsenic pour l'orge.....	34
 <b>CHAPITRE 3 DISTRIBUTION ET SPÉCIATION DU CHROME, DU CUIVRE ET DE L'ARSENIC DANS LES SOLS CONTAMINÉS PAR DU CCA : INFLUENCE DE LA COMPOSITION DU SOL.....</b>	 <b>36</b>
<b>3.1 Titre du manuscrit.....</b>	<b>37</b>
<b>3.2 Auteurs et co-auteurs.....</b>	<b>37</b>
<b>3.3 Abstract.....</b>	<b>37</b>
<b>3.4 Introduction.....</b>	<b>38</b>
<b>3.5 Materials and methods.....</b>	<b>41</b>
3.5.1 Soil composition.....	41
3.5.2 Statistical experimental design.....	41
3.5.3 Soil components.....	43

3.5.4 Soil synthesis.....	44
3.5.5 Physicochemical characterization.....	44
3.5.6 Soil contamination procedure.....	45
3.5.7 Sequential extraction procedure.....	47
3.5.8 Arsenic speciation by solvent extraction.....	48
<b>3.6 Results and discussion .....</b>	<b>52</b>
3.6.1 Soil composition.....	52
3.6.2 Soil physicochemical properties.....	53
3.6.3 Characterization of contaminated synthetic soils.....	55
3.6.4 Total metal content of contaminated soils.....	55
3.6.5 Heavy metal partitioning in the CCA contaminated soils.....	59
3.6.6 Arsenic speciation in the CCA-contaminated soils.....	61
<b>3.7 Conclusions.....</b>	<b>63</b>
<b>3.8 Acknowledgements.....</b>	<b>64</b>
 <b>CHAPITRE 4 INFLUENCE DE LA COMPOSTION DU SOL</b>	
<b>ET DE LA SPÉCIATION DES MÉTAUX SUR LA TOXICITÉ</b>	
<b>DES SOLS CONTAMINÉS PAR DU CCA.....</b>	<b>65</b>
<b>4.1 Introduction.....</b>	<b>66</b>
<b>4.2 Matériel et méthodes.....</b>	<b>68</b>
4.2.1 Caractérisation préliminaire : capacité de rétention d'eau.....	69
4.2.2 Test standard avec le ver de terre <i>Eisenia foetida</i> .....	70
4.2.3 Test standard avec l'orge <i>Hordeum vulgare</i> .....	70
<b>4.3 Résultats et discussion.....</b>	<b>72</b>
4.3.1 Caractérisation préliminaire.....	72
4.3.1.1 Capacité de rétention d'eau.....	72
4.3.1.2 Toxicité des sols synthétiques non-contaminés.....	73
4.3.2 Détermination des CL50 et CI50 dans le sol E centroïde .....	73
4.3.3 Toxicité des sols contaminés.....	76

4.3.3.1 Résultats.....	76
4.3.3.2 Discussion.....	79

## CHAPITRE 5 CONCLUSIONS GÉNÉRALES

ET RECOMMANDATIONS.....	85
5.1 Conclusions générales.....	85
5.2 Recommandations.....	87
REFERENCES.....	90
ANNEXES.....	108

## LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau 2.1 Proportions des composés du CCA (% p/p).....</b>	<b>4</b>
<b>Tableau 2.2 Critères génériques pour les sols et options de gestion.....</b>	<b>8</b>
<b>Tableau 2.3 Systèmes de classification des sols.....</b>	<b>12</b>
<b>Table 3.1 Recovery tests on various arsenic solutions.....</b>	<b>51</b>
<b>Table 3.2 Composition of synthetic soils (wt %).....</b>	<b>52</b>
<b>Table 3.3 Physicochemical characteristics of the synthetic non-contaminated soils.....</b>	<b>53</b>
<b>Table 3.4 Copper retention and partitioning in the CCA - contaminated soils.....</b>	<b>56</b>
<b>Table 3.5 Chromium retention and partitioning in the CCA - contaminated soils.....</b>	<b>57</b>
<b>Table 3.6 Arsenic retention and speciation in the CCA - contaminated soils.....</b>	<b>58</b>
<b>Tableau 4.1 Capacité de rétention d'eau des sols synthétiques contaminés et non-contaminés.....</b>	<b>72</b>
<b>Tableau 4.2 Inhibition de la germination et de la croissance de l'orge dans le sol E.....</b>	<b>74</b>
<b>Tableau 4.3 CI50 du CCA sur l'orge dans le sol E centroïde.....</b>	<b>75</b>
<b>Tableau 4.4 Inhibition de la germination et de la croissance de l'orge dans les sols synthétiques contaminés par du CCA.....</b>	<b>78</b>
<b>Tableau 4.5 Distribution du cuivre et du chrome dans la fraction soluble et échangeable.....</b>	<b>81</b>

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure 2.1</b>	<b>Illustration schématique de la variété des processus moléculaires affectant le contaminant dans le sol et dans la nappe phréatique.....</b>	<b>16</b>
<b>Figure 3.1</b>	<b>Experimental space.....</b>	<b>42</b>
<b>Figure 4.1</b>	<b>Effets toxiques des sols synthétiques contaminés par du CCA sur le ver de terre <i>E. foetida</i>.....</b>	<b>76</b>

## LISTE DES ANNEXES

<b>Annexe I Récupération du limon à partir d'un sol de base.....</b>	<b>109</b>
<b>Annexe II Récupération du sable à partir d'un sol de base.....</b>	<b>112</b>
<b>Annexe III Préparation et caractérisation de la tourbe de sphaigne.....</b>	<b>115</b>
<b>Annexe IV Extraction alcaline de la tourbe de sphaigne : séparation en acides humiques et fulviques.....</b>	<b>118</b>
<b>Annexe V Constitution des sols synthétiques.....</b>	<b>125</b>
<b>Annexe VI Détermination du pH des composants purs et des sols synthétiques.....</b>	<b>129</b>
<b>Annexe VII Augmentation du pH d'un sol synthétique.....</b>	<b>132</b>
<b>Annexe VIII Contamination artificielle d'un sol synthétique avec une solution d'arséniate de cuivre chromaté (CCA).....</b>	<b>136</b>
<b>Annexe IX Méthode de détermination de la Capacité d'Échange Cationique (CEC).....</b>	<b>146</b>
<b>Annexe X Détermination de la matière organique par combustion à 550<sup>0</sup>C.....</b>	<b>151</b>
<b>Annexe XI Détermination de la capacité tampon du sol.....</b>	<b>155</b>

## CHAPITRE 1

### INTRODUCTION

---

#### 1.1 Problématique

Au cours des dernières années, l'utilisation des agents organiques de préservation du bois a été le sujet d'inquiétude des diverses agences de protection de l'environnement. En les remplaçant, les agents inorganiques de préservation du bois, comme l'arséniate de cuivre chromaté (CCA), ont démontré leur habilité pour protéger le bois de l'attaque des bactéries, des champignons et des insectes.

Le remplacement des agents organiques par le CCA a induit une nouvelle problématique environnementale qui implique de mieux connaître le devenir environnemental de ce produit. En raison de la toxicité des composés du CCA (spécialement l'arsenic) il est important d'étudier cette problématique en évaluant le danger écotoxicologique qu'il représente en terme de source, de sort et d'effets.

Les critères de qualité utilisés dans le cadre de la gestion des sols contaminés sont actuellement basés sur des valeurs de concentrations chimiques exprimées en terme de concentrations totales de contaminant dans un sol (Gupta *et al.*, 1996; McLaughlin *et al.*, 2000). Cette approche suppose que les effets toxiques sont principalement, sinon, exclusivement, attribuable à la concentration totale des contaminants mesurée dans le sol. Or, il est connu que la composition et les propriétés physico-chimiques du sol ont une influence importante sur la forme chimique des métaux dans le sol et conséquemment sur la mobilité, la biodisponibilité et la toxicité de ces derniers (McLean et Bledsoe, 1992). Par exemple, les facteurs les plus susceptibles d'influencer la mobilité des métaux présents dans les sols sont la matière organique, l'argile, le pH, la



capacité d'échange cationique et la capacité tampon (Thanabalasingam et Pickering, 1986; Yong *et al.*, 1992; Zagury *et al.*, 1997, 2001; Khaodhiar *et al.*, 2000; Lin et Puls, 2000). De plus, la connaissance de la spéciation du chrome et de l'arsenic est très importante, parce que la toxicité est associée à l'état d'oxydation (Masscheleyn *et al.*, 1991; Wittbrodt et Palmer, 1995). Les données actuellement disponibles ne permettent pas d'établir un lien de manière rigoureuse entre le type de sol, la forme chimique et la toxicité.

Une meilleure compréhension de l'influence de la composition et des caractéristiques physico-chimiques des sols sur la forme et la toxicité du CCA apparaît nécessaire afin d'avoir une meilleure connaissance du danger réel associé à la présence de cet agent de préservation dans le sol à proximité des poteaux de bois.

## **1.2 Hypothèse de recherche et objectifs**

L'hypothèse de recherche sur laquelle se base le projet est la suivante :

Une modification des caractéristiques physico-chimiques du sol se traduit par une modification des formes chimiques des métaux présents dans un sol contaminé par du CCA, et donc par une différence mesurable de la toxicité.

Dans le but de connaître l'influence des propriétés des sols sur la forme chimique et la toxicité des métaux présents dans des sols contaminés par du CCA, ce projet a comme objectifs :

- Déterminer l'influence de la composition (contenu en matière organique, argile et sable) et des propriétés physico-chimiques des sols sur la rétention et la spéciation du chrome, du cuivre et de l'arsenic présents dans des sols synthétiques contaminés par du CCA.
- Déterminer l'influence de la composition des sols et de la spéciation des métaux sur la réponse toxique de deux organismes, soit le ver de terre *Eisenia foetida* et l'orge *Hordeum vulgare*.

## **CHAPITRE 2**

### **REVUE DE LITTÉRATURE**

---

Le chapitre 2 a pour but de mettre en évidence les éléments clefs permettant de situer le sujet de la recherche effectuée par rapport aux travaux publiés jusqu'à ce jour. Ce chapitre regroupe les concepts théoriques pertinents pour délimiter le cadre de la recherche et leur domaine d'application, afin de pouvoir fournir les informations nécessaires à la compréhension du sujet et à son évolution.

Une première section décrit les caractéristiques de l'arséniate de cuivre chromaté (CCA), un agent de préservation du bois, tandis que la deuxième section décrit brièvement la composition et les caractéristiques du sol. La troisième section met en évidence les phénomènes qui régissent les interactions entre les composants du sol et les contaminants. Quelques études sur la contamination du sol par du CCA sont disponibles dans la littérature et cette partie du chapitre les présente. La quatrième partie de ce chapitre décrit des méthodes d'évaluation de la forme chimique des métaux, soit l'extraction séquentielle des métaux lourds (chrome et cuivre) et l'extraction de l'arsenic avec des solvants. La cinquième section de ce chapitre présente brièvement le concept de biodisponibilité des contaminants dans le sol en insistant sur les métaux. La dernière section présente deux méthodes d'évaluation de la toxicité des sols contaminés, soit les tests de toxicité avec le ver de terre et avec l'orge.

## 2.1 Arséniate de cuivre chromaté (CCA)

### 2.1.1 Caractéristiques

L'arséniate de cuivre chromaté (CCA) est un agent de préservation du bois qui a été développé en 1933, et qui est présentement utilisé partout dans le monde (Brooks, 1996). La solution de CCA est préparée à partir de diverses proportions de chrome (Cr), de cuivre (Cu) et d'arsenic (As). Les ingrédients actifs servant à fabriquer le concentré peuvent être du dichromate de potassium, du dichromate de sodium, de l'acide chromique, du sulfate de cuivre, du carbonate de cuivre basique, de l'oxyde ou de l'hydroxyde cuprique, du pentaoxyde d'arsenic ou de l'acide d'arsenic. Au fil des années, sur le continent nord-américain, trois types de solutions de CCA (A, B et C) ont été utilisés. Ces solutions se distinguent par leur concentration en oxydes. Les différentes proportions des composés des trois types de CCA sont présentées dans le tableau 2.1 (ASTM, 2000).

**Tableau 2.1 Proportions des composés du CCA (% p/p)**

Type de CCA	Cuivre divalent calculé comme CuO	Chrome hexavalent calculé comme CrO <sub>3</sub>	Arsenic pentavalent calculé comme As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
CCA – A	18,1	65,5	16,4
CCA – B	19,6	35,3	45,1
CCA – C	18,5	47,5	34,0

Le type CCA-A a quasiment disparu. Le type CCA-B a été largement utilisé dans les années 70 et de grandes quantités de bois traité avec cette formulation sont encore en service. Le type CCA-C a un meilleur rapport Cr/As comparativement aux types antérieurs. Sur le continent Nord Américain, au cours des dix dernières années, c'est le type CCA-C qui a été utilisé presque exclusivement (Cooper, 1994).

Ces métaux ont été sélectionnés en fonction de leurs propriétés biocides, de leur capacité de se fixer dans le bois et de le protéger longtemps (Stillwell et Gorny, 1997). Le Cu est un excellent fongicide, qui est très efficace contre la pourriture "molle". L'As a des

propriétés insecticides, spécialement contre les insectes xylophages. Le Cr est utilisé comme agent de complexation, pour la fixation du Cu et de l'As dans le bois.

Le bois traité au CCA a plusieurs utilisations: en agriculture (piquets de clôture, tuteurs), en construction (chalets, piliers pour les pontons, abris de jardin et garages, bois sciés rabotés pour la réalisation de terrasses, balustrades, escaliers, etc.) pour les activités de loisirs (jeux de plein air, tables de pique-nique, bancs, etc.) et également poteaux supportant les réseaux d'électricité et de télécommunication

### **2.1.2 Fabrication, fixation et spéciation**

La formule de CCA la plus commercialisée est une solution aqueuse dense, d'une couleur brun-foncé avec une concentration en métaux de 50 % à 65 % en poids. Le concentré est dilué dans l'eau de façon à donner une solution ayant une concentration de 1,5 à 5 % (p/p) sous forme d'oxydes totaux (Konasewich et Henning, 1988). L'imprégnation du bois avec une solution de CCA augmente significativement la durée de vie du bois (entre 20 et 50 ans) (Clausen et Smith, 1998).

Le processus d'imprégnation est réalisé par l'injection du produit de préservation dans le bois sous pression (Konasewich et Henning, 1988). Suite à l'injection du CCA dans le bois, les éléments actifs solubles réagissent rapidement avec la lignine et les différents composants celluloseux du bois. Malgré le fait que la littérature recèle une importante quantité de théories et concepts différents sur le processus de fixation, certains consensus semblent s'établir entre les auteurs. Le processus de fixation du CCA est largement tributaire de la réduction du Cr depuis son état hexavalent, très soluble dans l'eau, à un état trivalent, pratiquement insoluble dans l'eau. De plus, la réduction du Cr hexavalent est accompagnée de l'oxydation des composés du bois et d'une augmentation du pH du système (Pizzi, 1981; Kazi et Cooper, 2000). Il a été supposé que l'As restait pentavalent après le traitement, mais Woolson et Gjovik (1981) ont trouvé une faible proportion d'arsénite (As III) (la forme la plus toxique de l'arsenic)

dans le bois qui augmentait avec la durée d'exploitation. La fixation du Cu suit un chemin différent, selon les conditions de traitement (Kaldas *et al.*, 1998). Un temps court de réaction détermine la réduction du Cu(II) à Cu(I), mais après un certain temps, l'oxydation des composés Cu(I) initialement formés à Cu(II)<sup>I</sup> a lieu.

Différents facteurs influencent la durée de fixation et la résistance du produit au lessivage: la température, le taux d'humidité du bois et la concentration de la solution de CCA occupent un rôle de premier plan. L'essence de bois utilisée influence également le déroulement du processus de fixation de l'agent de préservation.

### **2.1.3 Voies de contamination**

La contamination du sol peut avoir lieu suite à des déversements accidentels, à des pertes de solution tout de suite après l'imprégnation ou pendant l'exploitation du bois traité. Généralement, les sites de traitement du bois sont beaucoup plus contaminés en surface et en profondeur que ceux avec du bois en service.

La lixiviation peut donc se produire premièrement lorsque la fixation est en cours puisque durant cette période, le Cu, le Cr et l'As sont encore solubles. Cooper et Ung (1992) ont montré que le Cr (VI) a besoin d'une période plus longue que le Cu et l'As pour être immobilisé dans le bois. Ils recommandent donc, de ne pas déplacer du lieu de traitement le bois avant la fixation complète. Pendant l'exploitation du bois, l'exposition à l'eau de pluie, à la fonte des neiges ou à l'arrosage peut solubiliser et entraîner les éléments actifs du CCA (Cooper, 1994).

Le pH peut aussi influencer la lixiviation des produits actifs. Warner et Solomon (1990) ont suggéré que des pertes importantes des composants du CCA (spécialement le Cu) ont eu lieu, quand le bois est mis en contact avec une solution relativement acide (pH 5,5) tamponnée avec de l'hydroxyde de sodium et de l'acide citrique. Cependant, Cooper (1991) a démontré que cette lixiviation était attribuable à la présence de l'acide

citrique plutôt qu'aux conditions acides. L'acide citrique est un ligand capable de lier des cations multivalents, comme le Cu et le Cr et de former des complexes solubles dans l'eau.

Les impacts environnementaux potentiels du bois traité au CCA incluent la contamination du sol, des eaux souterraines et des eaux de surface jusqu'à des niveaux inacceptables. La contamination du sol peut engendrer la contamination des plantes comestibles ou peut poser des risques pour la santé de ceux qui viennent en contact direct avec le sol.

*La Politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés* (MENV, 1999) est un outil destiné à contribuer au développement durable de la société québécoise. Le concept de développement durable stipule que l'utilisation actuelle des ressources et de l'environnement doit se faire sans en limiter la perspective d'utilisation par les générations futures. La politique actuelle renferme plusieurs objectifs. Parmi eux, notons la protection de l'environnement, de la faune et de la flore.

Les critères génériques tiennent compte que de la concentration du contaminant dans le milieu. Ils sont utilisés pour évaluer l'ampleur d'une contamination et pour établir les objectifs de décontamination à atteindre pour un usage donné. De plus, ils sont aussi utilisés comme outil de gestion des sols contaminés excavé et ils ont été établis de façon à assurer la protection de la santé des futurs utilisateurs et pour sauvegarder l'environnement. Ces critères génériques sont classés, pour chacun des contaminants, en trois valeurs-seuils qui délimitent trois plages d'intervention (A, B, C).

Présentement, il n'y a pas de critères génériques pour la concentration de CCA présente dans le sol ou dans l'eau. Cependant, le ministère de l'Environnement et de la Faune prévoit trois niveaux de critères génériques pour les concentrations en Cr, Cu et As dans

les sols du Québec. Les niveaux (A, B, C) peuvent être définis comme suit (Tableau 2.2) (MENV, 1999).

**Tableau 2.2 Critères génériques pour les sols et options de gestion**

Critères de sol	Concentration du métal <i>mg/kg de matière sèche (ppm)</i>			Option de gestion
	Cu	Cr total	As	
<b>A</b>	40	85	6	Teneur de fond pour les paramètres inorganiques.
<b>B</b>	100	250	30	Limite maximale acceptable pour des terrains à vocation résidentielle, récréative et institutionnelle. Sont également inclus les terrains à vocation commerciale situés dans un secteur résidentiel.
<b>C</b>	500	800	50	Limite maximale acceptable pour des terrains à vocation commerciale, non situés dans un secteur résidentiel, et pour des terrains à usage industriel.

## 2.2 Caractéristiques du sol

Le sol constitue le support des nombreuses activités humaines, autant agricoles, urbaines, industrielles que récréatives. Formés d'agrégats de minéraux et de particules organiques, ils sont continuellement modifiés par les processus chimiques, physiques et biologiques qui y règnent.

L'examen du profil d'un sol relève la présence de couches horizontales nommées "horizons". Chaque horizon (O, A, B, C) possède des propriétés spécifiques : composition, pH, contenu en matière organique, capacité d'échange cationique, couleur, texture (Duchafour, 1991; Yong *et al.*, 1992).

### **2.2.1 Composition du sol**

Le sol est composé de fractions inorganiques et organiques dans des proportions qui varient considérablement. Chacune de ces fractions, dont les principales caractéristiques sont détaillées dans cette section, influence le devenir des contaminants.

#### **2.2.1.1 Constituants inorganiques**

Les minéraux peuvent être séparés en deux classes: primaire et secondaire. Les premiers sont sous forme non-altérée et proviennent de la roche mère. Ils comprennent le quartz, les feldspaths et le mica. Les fractions représentatives de ces minéraux sont le sable et le limon (Sposito, 1989; Duchafour, 1991; Yong *et al.*, 1992; Winegardner, 1996). Les minéraux secondaires (argiles, oxydes libres) sont le résultat des processus d'altération des minéraux primaires. Ils représentent la fraction fine du sol et ont une surface spécifique plus grande que les minéraux primaires.

Les argiles sont des silicates d'aluminium plus ou moins hydratés, microcristallines, à structure de feuillets. Elles sont constituées de couches tétraédriques (atome de silicium encadré par des atomes d'oxygène) et octaédriques (atome d'aluminium encadré par des groupements (OH)) (Duchafour, 1991). Les plus communs silicates incluent la kaolinite, la chlorite, la montmorillonite, la vermiculite.

Les argiles sont dotées de propriétés particulières. Elles sont dotées de charges négatives permanentes, qui sont le résultat de la substitution d'un cation du réseau par un cation de valence moindre (par exemple  $\text{Si}^{4+}$  par  $\text{Al}^{3+}$ ) et qui libère une charge négative. Le processus s'appelle *substitution isomorphique*. La kaolinite ne présente pas de substitution isomorphique. Dans son cas, les charges électriques sont localisées surtout sur les zones latérales des feuillets et sont causées par les liaisons brisées (Yong *et al.*, 1992). Ainsi, la charge, appelée *charge variable*, est dépendante du pH de la solution, étant positive à des pH acides et négative à des pH élevés.



Certaines argiles ont la capacité d'absorber de l'eau entre les feuillets (les argiles gonflantes), ce qui provoque d'importantes variations de volume. Outre leur capacité de rétention d'eau élevée, les argiles sont caractérisées par une grande surface spécifique, généralement à cause des surfaces internes. À cause des charges négatives, les argiles sont très réactives, surtout avec les cations métalliques (effets électrostatiques).

Plusieurs minéraux oxydiques sont présents dans le sol, comme les oxyhydroxydes de fer (Fe), d'aluminium (Al), de manganèse (Mn) et des silices (Si). Leur surface consiste en liaisons brisées et, dans un environnement aqueux, ces liaisons sont complexées par les groupes hydroxyles des molécules d'eau dissociées. Donc, la surface de ces composés présente, dans un milieu aqueux, des charges variables, dépendantes du pH. Les oxydes de Fe et de Mn ont une capacité élevée d'adsorption, particulièrement pour les éléments traces. Le mécanisme de sorption inclue la substitution isomorphique des cations divalents ou trivalents, les réactions d'échange cationique et les effets d'oxydation à la surface des oxydes précipités (Kabata-Pendias et Pendias, 1992).

La calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) est la plus commune des minéraux carbonatés présents dans le sol. La calcite se dissout facilement dans l'eau. Elle a une grande influence sur le pH du sol et donc sur le comportement des métaux traces. À des pH neutres et basiques, les carbonates assurent la capacité tampon du sol.

#### **2.2.1.2 Constituants organiques**

À part la matière organique vivante (microflore, faune, racine des plantes, etc.), on distingue deux fractions des composés organiques dans le sol: les composés humiques (ou humus) et les composés non-humiques (constitués des produits biochimiques non-altérés comme des protéines, des sucres, des acides aminés, des acides organiques, des graisses et des cires, etc.) (Stevensen, 1985; Alloway, 1990).

Les substances humiques, issues de la décomposition et de la réorganisation des matières organiques du sol, se caractérisent par une grande diversité et complexité des structures chimiques. L'humus peut être séparé en trois catégories: les humines, les acides humiques et les acides fulviques. Les humines correspondent aux composés organiques insolubles en milieu alcalin. Les acides humiques sont insolubles en milieu acide, alors que les acides fulviques sont solubles à tous les pH.

Les nombreux groupes fonctionnels des ces composés (carboxyles, carbonyles, hydroxyles, amines, amides, groupes sulfoniques, etc.) déterminent la grande réactivité des ces derniers. Les groupes fonctionnels peuvent interagir chimiquement avec les métaux, avec les minéraux et avec une variété de composés organiques. La quantité de métal qui se lie aux substances humiques dépend du pH, de la force ionique, du poids moléculaire et de la nature des groupes fonctionnels (Stevenson, 1985).

### **2.2.2 Granulométrie du sol**

La texture du sol est donnée par les dimensions relatives des particules des sols. Les réactions physico-chimiques des sols sont gouvernées par la granulométrie du sol, car celle-ci détermine la surface sur laquelle les réactions peuvent avoir lieu. La granulométrie est déterminée par les proportions relatives de sable, de limon et d'argile contenues dans le sol (Winegardner, 1996). Plusieurs systèmes de classification, dont ceux présentés au tableau 2.3, définissent la gamme des dimensions des particules incluses dans chaque classe.

**Tableau 2.3** Systèmes de classification des sols

<b>Système de classification</b>	<b>Sable</b>	<b>Limon</b>	<b>Argile</b>
<b>Unified Soils Clasification System</b>	2 mm– 75 $\mu\text{m}$	fines (limon ou argile) < 75 $\mu\text{m}$	
<b>American Association of State Highway and Transportation Officials</b>	2 mm – 75 $\mu\text{m}$	75 $\mu\text{m}$ – 2 $\mu\text{m}$	< 2 $\mu\text{m}$
<b>U.S. Departement of Agriculture</b>	2 mm – 50 $\mu\text{m}$	50 $\mu\text{m}$ – 2 $\mu\text{m}$	< 2 $\mu\text{m}$
<b>Massachusetts Institute of Technology</b>	2 mm – 63 $\mu\text{m}$	63 $\mu\text{m}$ – 2 $\mu\text{m}$	< 2 $\mu\text{m}$

Tiré de Winegardner (1996)

### 2.2.3 pH du sol

Le pH est un paramètre significatif qui contrôle le comportement chimique des métaux (effet direct) et d'autres processus importants dans le sol (effet indirect) (Sposito, 1989; Alloway, 1990). La variation du pH a des effets sur la solubilité et donc, sur la mobilité d'un composé ionique. Les effets du pH sur le comportement d'un cation sont contraires aux effets causés aux anions. Les cations de métaux lourds sont plus mobiles dans des conditions acides.

Une variation de pH peut également modifier la matrice minérale ou organique par une ionisation des groupes chimiques, entraînant alors une variation de charge de la surface de l'adsorbant.

### 2.2.4 Capacité d'échange cationique (CEC)

La substitution isomorphique détermine la formation de charges électriques sur les surfaces minérales. La neutralité est atteinte par des liaisons avec des cations ou des molécules en solution. La capacité d'échange cationique (CEC) représente la quantité totale de cations pouvant être adsorbée par échange d'ions par les surfaces chargées

négativement pour atteindre la neutralité. Les cations sont nommés *cations échangeables*. La capacité de remplacement des cations augmente avec la valence. Les cations échangeables les plus importants dans les sols sont le calcium et le magnésium (Yong *et al.*, 1992).

Comme précisé, la kaolinite ne présente pas la substitution isomorphique. Elle ne possède pas une grande capacité d'échange cationique (entre 10 et 40 meq/100 g), qui est due principalement à la géométrie des particules.

Les oxydes présentent une capacité d'échange cationique de 0.5 à 1 meq/100 g, attribuable aux groupes hydroxyles présents à leur surface (Alloway, 1990).

Les substances humiques ont une importante capacité d'échange cationique (200 à 400 meq/100 g), qui est due à la dissociation des protons des groupes carboxyles et hydroxyles des phénols. Généralement, le poids moléculaire, le contenu en carbone, en oxygène, en azote, l'acidité et le CEC diminuent dans l'ordre suivant: humines > acides humiques > acides fulviques (Alloway, 1990).

### **2.2.5 Capacité tampon**

La capacité tampon dans un sol est essentielle pour la neutralisation et l'immobilisation des apports d'acide et des métaux lourds. Il y a quatre systèmes tampon importants qui fonctionnent à des intervalles de pH bien définis: les carbonates ( $\text{pH} \geq 6,2$ ), l'échange cationique ( $4,2 \leq \text{pH} < 6,2$ ), l'aluminium ( $3,8 \leq \text{pH} \leq 4,2$ ) et le fer ( $\text{pH} < 3,8$ ). Quand les carbonates solides sont présents dans le sol, la capacité du sol est presque inépuisable pour tous les apports raisonnables d'acides. En l'absence de carbonates, ce sont les argiles et la matière organique qui assurent la capacité tampon du sol par échange cationique. Des CEC élevées offrent des capacités tampon importantes. La présence des anions comme les nitrates et les sulfates déclenche le système tampon de l'aluminium, par la dissolution de l' $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Contrairement aux réactions de neutralisation des

mécanismes d'échange cationique, ce système génère des ions  $\text{Al}^{3+}$  très toxiques. Dans des conditions extrêmes d'acidification, le fer a le même mécanisme de neutralisation que l'aluminium (Stigliani, 1995).

### **2.3 Interactions du CCA avec le sol**

Une fois présents dans le sol, les métaux du CCA vont interagir avec les composants du sol. Ces interactions sont spécifiques à chaque métal et vont entraîner le changement de la forme chimique (ou spéciation) de ces métaux. De plus, la compétition pour les sites d'adsorption du sol entre les métaux de même forme chimique (l'arséniate et le chromate) va influencer de façon importante leur comportement (la mobilité) (Khaodhiar *et al.*, 2000).

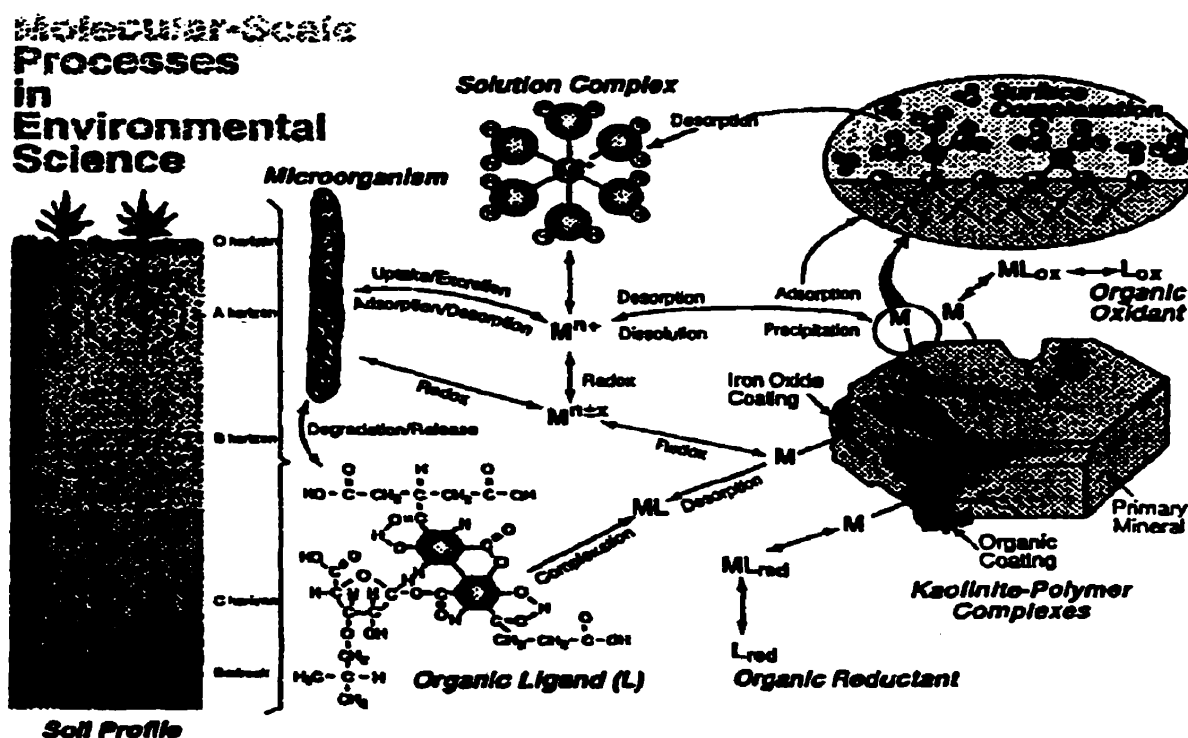
#### **2.3.1 Mécanismes d'interaction**

Les mécanismes d'interaction entre le contaminant et le sol sont influencés significativement par plusieurs facteurs : (i) la chimie des constituants du sol, (ii) la chimie du composé chimique, (iii) la chimie des groupes fonctionnels du sol et du contaminant et (iv) le pH du système (Yong *et al.*, 1992).

La sorption est le processus par lequel le contaminant présent dans une solution est lié à la surface des particules de sol. La sorption du contaminant sur le sol peut avoir lieu par plusieurs mécanismes chimiques et biologiques. Au niveau moléculaire, ces interactions ont été présentées par Brown *et al.* (1999) (Figure 2.1). Les processus mentionnés comprennent :

- *adsorption physique* (liaison électrostatique). Les cations et les anions sont spécifiquement (diminuent le point zéro de charge) et non-spécifiquement (ne modifient pas le point zéro de charge) adsorbés sur les particules du sol à cause des forces électrostatiques.

- ***adsorption spécifique*** (liaison covalente). Ce type d'interaction est indépendant du pH. Les oxyhydroxydes de Fe et d'Al sont des composants du sol qui permettent aux anions de s'adsorber spécifiquement.
- ***complexation*** (liaison covalente-coordinative). À part ses propriétés d'échange cationique, la matière organique a une grande affinité pour les cations des métaux lourds en formant des complexes chélatés. Les composés humiques ont les groupes fonctionnels favorables (les carboxyles, les phénols, les alcools et les carbonyles) pour former des complexes par coordination avec les ions métalliques. L'augmentation du pH détermine la stabilité des complexes à cause de l'ionisation des groupes fonctionnels.
- ***précipitation***. Ce mécanisme peut avoir lieu à la surface des solides du sol ou dans les pores de l'eau, et est contrôlé par le pH.
- ***dégradation biologique***. Les microorganismes sont capables de dégrader les contaminants organiques et d'oxyder ou réduire les métaux lourds et les rendre moins mobiles.
- ***complexation biologique***. La région racines des plantes - sol (la rhizosphère) est une zone avec une activité chimique et biologique très intense, où des acides organiques, des sucres et d'autres composés organiques sont éliminés par les plantes et qui peuvent complexer les métaux.



**Figure 2.1** Illustration schématique de la variété des processus moléculaires affectant le contaminant dans le sol et dans la nappe phréatique (Tiré de Brown *et al.*, 1999)

### 2.3.2 Contamination du sol par le CCA

L'utilisation exhaustive du CCA a généré une nouvelle problématique environnementale partout dans le monde. Il est devenu nécessaire d'avoir une meilleure connaissance du danger réel associé à la présence de cet agent de préservation dans le sol. Les paragraphes suivants présentent les résultats des études pertinentes trouvées dans la littérature.

En se basant sur les observations trouvées sur les sites fortement contaminés, incapables d'assurer la survie des plantes, Grant et Dobbs (1977) ont évalué l'influence des différentes concentrations de CCA sur la germination, la croissance et la biomasse des

haricots, des carottes et des tomates. L'ajout de 7000 mg de métaux/kg de terre de rempotage, dont seulement 2700 mg métaux/kg sont phytodisponibles, inhibent complètement la croissance de toutes les plantes testées. Des concentrations plus faibles en métaux ont diminué la croissance à un certain niveau. Les concentrations en arsenic trouvées dans les carottes ont dépassé deux fois les limites recommandées dans les aliments, ce qui présente des risques pour la santé humaine.

Les concentrations en métaux (entre 200 et 11000 mg/kg) présentes dans les sols des anciens sites de traitement du bois se retrouvent dans l'ordre: Cu >> As > Cr (Lund et Fobian, 1991). La présence des tous les métaux a été observée dans l'horizon A et leur rétention a été associée avec le contenu en matière organique du sol. De plus, la présence de l'As et du Cu a été observée dans les horizons B et C du sol et a été associée à la présence d'oxydes de fer, d'aluminium et de manganèse. Le Cu et le Cr ne sont pas liés sous une forme échangeable, ce qui implique que le rôle des argiles dans la rétention de métaux est indirect.

La nature du sol a une grande importance dans la rétention des métaux. Ainsi, les contaminants présents en concentrations élevées (500 à 10400 mg/kg) ont été immobilisés dans les sols sablonneux/argileux ou limoneux, mais dans les sols à base de pierre-ponce ils ont contaminé la nappe phréatique (Armishaw *et al.*, 1994).

Sur un ancien site de préservation du bois, Andersen *et al.* (1996) ont trouvé des concentrations significatives en métaux (entre 68000 et 115 000 mg/kg sol) provenant du traitement, de l'égouttement et du stockage. Les acides organiques provenant de la dissolution de la matière organique et la diminution du pH associée aux précipitations acides peuvent augmenter la mobilité des métaux et la lixiviation dans la nappe phréatique. Parmi les trois métaux du CCA, l'As s'avère le plus mobile dans le sol.



Carey *et al.* (1996) ont examiné la sorption des métaux présents dans le CCA en fonction de la profondeur et du pH du sol (entre 3 et 7). Suite à une contamination artificielle, la sorption des métaux a diminué dans l'ordre : Cu ( $\text{Cu}^{2+}$ ) >> arséniate ( $\text{AsO}_4^{3-}$ ) > dichromate ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ). La sorption du Cu a augmenté significativement avec l'augmentation du pH et a diminué avec la profondeur du sol. La matière organique joue un rôle important dans la rétention de ce métal. Ainsi, les sols organiques ont retenu plus d'arséniate. Comparativement aux autres éléments, ce composé a été moins influencé par le pH du sol. Pourtant, les horizons B et C ont eu la plus grande capacité d'adsorption de l'arséniate à cause de la présence des oxydes de Fe et d'Al ou de la phase solide du Ca associée au sol. La sorption du dichromate a augmenté avec la diminution du pH et a diminué avec la profondeur. Cet effet est lié à la présence de la matière organique qui a déterminé la réduction du Cr (VI) dans Cr (III). De plus, le comportement de chaque métal décrit ci-haut n'a pas été affecté significativement quand les trois métaux ont été appliqués ensemble dans le sol.

Cooper *et al.* (1997) ont étudié la contamination des sols autour des poteaux électriques et de télécommunication en service traités avec du CCA-C/polyéthylène glycol. Comme d'autres chercheurs, ils ont trouvé que la concentration en métaux diminue dans l'ordre : Cu > As > Cr. Le niveau de CCA dans le sol diminuait rapidement avec la distance radiale et à partir de 25 cm du poteau le bruit de fond était atteint. La quantité et l'étendue de la contamination ont augmenté avec l'âge des poteaux en service. Les sites humides étaient les plus contaminés, suivi des sols sablonneux-limoneux, puis des sols argileux. La nappe phréatique a été contaminée par les trois métaux, mais les critères génériques étaient dépassés seulement dans quelques cas (les sols sablonneux et sablonneux/limoneux)

Khaodhiar *et al.* (2000) ont étudié l'adsorption des métaux présents dans le CCA sur du sable enrobé d'une couche d'oxyde de fer, en système individuel ou multiple. Comparativement au Cr, le Cu et l'arséniate ont été fermement liés au substrat. Le pH

(entre 2,5 et 9,5) influence le comportement de chaque métal: l'adsorption du Cu a augmenté à des pH basiques ( $> 6,5$ ), pendant que celle du chromate et de l'arséniate a augmenté à des pH acides. L'adsorption du Cu était plus forte en présence de l'arséniate, mais elle n'était pas affectée par le chromate. Ni le Cu, ni le chromate n'ont affecté l'adsorption de l'arséniate sur le substrat. Le Cu a augmenté l'adsorption du chromate, probablement à cause des effets électrostatiques et de la formation des complexes ternaires (substrat-cuivre-chromate). L'arséniate a significativement diminué l'adsorption du chromate à cause de la compétition pour les sites d'adsorption et des effets électrostatiques.

## **2.4 Méthodes d'évaluation de la forme chimique des métaux dans le sol**

Il est déjà connu que la concentration totale d'un contaminant dans le sol n'est pas un critère suffisant pour évaluer les effets qu'il peut avoir sur l'environnement. La forme chimique du contaminant dans le sol détermine sa solubilité, sa mobilité et conséquemment sa toxicité. Dans le cadre de ce projet, des techniques d'évaluation de la forme chimique des trois métaux présents dans les sols contaminés artificiellement par le CCA ont été utilisées. Ces techniques étaient soit déjà disponibles, soit ont été développées à partir des informations trouvées dans la littérature.

### **2.4.1 Extraction séquentielle des métaux lourds**

L'extraction séquentielle est une procédure utilisée pour évaluer la distribution et la mobilité potentielle des métaux lourds dans le sol. Les métaux peuvent être distribués dans plusieurs compartiments du sol et associés de façons différentes. C'est l'*espèce* ou la *forme chimique* qui détermine la mobilité et la biodisponibilité des métaux (Ramos *et al.*, 1994). Les méthodes d'extraction séquentielles sont basées sur le principe que les métaux lourds retenus dans le sol peuvent être extraits par une série de réactifs.

Parmi les nombreuses méthodes d'extraction séquentielle disponibles, celle proposée par Tessier *et al.* (1979a) est la plus employée. La méthode classe les métaux lourds des sols

contaminés dans cinq fractions : F1-soluble et échangeable, F2-carbonates ou spécifiquement adsorbés, F3-liés aux oxydes et aux hydroxydes de Fe, de Mn et d'Al (fraction réductible), F4-liés à la matière organique ou aux sulfures (fraction oxydable) et F-5 fraction résiduelle. Cette méthode n'offre pas une caractérisation directe de la spéciation du métal, mais surtout une indication de la forme chimique ou du type de lien sol-contaminant. Les cinq fractions énumérées ci-dessus ne doivent pas être confondues avec les fractions géochimiques du sol.

Le Programme "Mesures et Essais", l'ancien Programme « Bureau Communautaire de Références (BCR) », de la Commission Européenne a coordonné et soutenu le développement d'une technique d'extraction séquentielle en trois fractions: F1-liés aux carbonates, F2-lié aux oxydes de Fe et Mn et F3-liés à la matière organique (Quevauviller *et al.*, 1993). La distribution des métaux comme le cuivre, le zinc, le fer, le manganèse et le calcium dans des sols naturels a été analysé par Zhang *et al.* (1998) en utilisant la méthode de Tessier *et al.* (1979a) et celle du BCR. Ils ont trouvé des corrélations significatives entre les résultats obtenus par les deux méthodes. Les corrélations entre les deux méthodes étaient identiques en ce qui concerne la disponibilité des métaux pour les plantes (le maïs).

Malgré les critiques importantes qui ont été apportées à la méthode de Tessier (la non-sélectivité des réactifs et la redistribution des métaux pendant l'extraction) (Nirel et Morel, 1990; Lo et Yang, 1998), cette méthode demeure un outil précieux (Tessier et Campbel, 1991). Elle donne de bonnes indications sur la distribution des métaux dans des sols, sédiments et boues et offre une évaluation réaliste de leur potentielle mobilité (Zagury *et al.* 1997, 1999).

La méthode de Tessier *et al.* (1979a), même si elle n'est pas standardisée, a subi des nombreux essais de validation. Parmi ceux-ci, Ho et Evans (2000) ont montré que le

phénomène de redistribution du métal n'est pas aussi important que soupçonné et qu'il n'invalide donc pas la méthode.

Dans le cadre de ce projet, la méthode d'extraction séquentielle utilisée par Zagury *et al.* (1997) basée sur la méthode de Tessier *et al.* (1979a) a été sélectionnée pour déterminer la distribution des métaux lourds dans les sols synthétiques contaminés au CCA.

La recherche bibliographique réalisée sur les techniques d'extraction séquentielle des métaux appliquées aux sols contaminés au CCA n'a pas donné de résultats. En effet, aucune étude n'avait été réalisée jusqu'à lors.

Cependant, à cause de leur importante toxicité pour la santé humaine et l'environnement, beaucoup d'études ont été réalisées au cours des années sur des métaux pris individuellement. Ces études visent à déterminer la distribution des métaux lourds existant individuellement ou en combinaison avec d'autres métaux dans le sol. Contrairement au Cr, le Cu a été largement étudié. Ramos *et al.* (1994) ont trouvé que le Cu est présent principalement dans la fraction résiduelle ou associé avec la matière organique dans des sols argileux ayant un contenu élevée en matière organique, ainsi que dans le sols sablonneux. Yarlagaadda *et al.* (1995) ont remarqué que le Cu est associé aux carbonates, aux oxydes de Fe et de Mn, ainsi qu'à la matière organique. De plus, les proportions de Cu dans chaque fraction varient en fonction de la granulométrie du sol. Dans des sols limoneux, le Cu est associé principalement aux carbonates et aux oxydes de Fe et de Mn (Cabral et Lefebvre, 1998). Dans les résidus miniers, le Cu est lié aux oxydes de Fe et de Mn et à la matière organique (Zagury *et al.*, 1997), tandis que dans les boues industrielles il est présent dans la fraction résiduelle (Zagury *et al.*, 1999).

En utilisant une modification de la méthode de Tessier *et al.* (1979a), Phillips et Chapple (1995) ont trouvé que la potentielle mobilité et la biodisponibilité du Cr et du Cu sont semblables sur un site industriel contaminé principalement par des métaux lourds. Le Cr

et le Cu sont liés principalement à la fraction organique et aux oxydes de Fe et de Mn. Dans des boues d'incinérateur contaminées, le Cr se trouve principalement dans la fraction résiduelle ou lié aux oxydes de Fe et de Mn (Zagury *et al.*, 1999).

Il est facilement observable que même s'il y a beaucoup de données disponibles sur la répartition des métaux lourds dans les sols, il est presque impossible de les comparer et de tirer des conclusions. Plusieurs facteurs affectent la distribution des métaux dans le sol : la nature du sol (naturel ou artificiel), l'utilisation du sol (résidus miniers, agriculture, application des boues activées, etc.), le type de contamination (artificielle ou non), l'âge de la contamination, etc.

#### **2.4.2 Spéciation de l'arsenic**

L'As a reçu une attention particulière au cours des dernières années à cause de son usage exhaustif dans plusieurs domaines d'activité et des propriétés toxiques de ses composés. La forme chimique ou les espèces d'un composé chimique dans l'environnement influencent la mobilité et la toxicité. Ainsi l'As (III) est plus toxique que l'As (V) (Masscheleyn *et al.*, 1991).

Au fil des années, plusieurs techniques ont été développées pour déterminer la (les) forme(s) exacte(s) et la concentration relative de l'As. Nous ne traiterons ici que des techniques d'extraction par solvants. Dans le cas d'une contamination présente dans le sol, la spéciation de l'As se déroule en deux étapes principales: (i) extraction du contaminant présent dans le sol et (ii) évaluation de la forme chimique dans la solution.

L'extraction est un processus très important dans la spéciation parce qu'il est important de trouver le réactif capable d'extraire l'arsenic sans changer sa forme chimique. Des acides relativement forts ont été utilisés pour extraire l'As présent dans le sol : 1M HCl (Takamasu *et al.*, 1982), 4M HCl (Chao et Zhou, 1983), 10M HCl (Chapell *et al.*, 1995). Une faible concentration d'acide n'est capable que d'extraire la fraction biodisponible

du sol (Takamasu *et al.*, 1982), tandis que des concentrations plus fortes permettent d'extraire la quasi-totalité du contaminant présent dans le sol (Chapell *et al.*, 1995). De plus, les extractions multiples sont recommandées pour réussir à tout extraire. Une fois extrait dans l'acide chlorhydrique, la chloration des espèces inorganiques d'As a lieu, en formant le trichlorure d'As et le pentachlorure d'As. Le trichlorure d'As est une molécule covalente, tandis que le pentachlorure d'As existe probablement sous forme de complexe ionique  $[\text{AsCl}_4]^+[\text{AsCl}_6]^-$  (Chapell *et al.*, 1995).

Une des méthodes utilisées pour la spéciation de l'As est l'extraction avec des solvants, à cause des affinités différentes de ses espèces pour des réactifs sélectifs. L'As (III) présent dans une phase acide peut être extrait sélectivement dans une phase organique. Ainsi, des réactifs comme les divers composés de dithiocarbamates (Kamada, 1976; Tessier *et al.*, 1979b; Huang et Wai, 1986) ou le chloroforme (Chapell *et al.*, 1995) peuvent former spécifiquement des chélates avec l'As (III), pendant que les autres espèces restent dans la solution.

Comme présenté ci-dessus, plusieurs techniques sont disponibles pour l'analyse des espèces d'As présentes dans l'extrait liquide, et chacune a ses avantages et ses inconvénients. Il y a deux catégories de facteurs qui déterminent le choix d'une technique. La première catégorie inclut la spécificité, la sensibilité, la limite de détection, la justesse et la précision. La deuxième catégorie regroupe des facteurs économiques : la complexité de la méthode, la disponibilité de l'équipement et le coût.

En tenant compte de tous les facteurs présentés ci-dessous, le présent projet, a visé à utiliser une technique modifiée pour déterminer la spéciation de l'As présent dans les sols synthétiques contaminés artificiellement par du CCA (chapitre 3, section 3.5.8).

## **2.5 Biodisponibilité**

Bien que plusieurs chimistes environnementalistes, toxicologues et ingénieurs travaillent à définir la biodisponibilité, il n'y a pas vraiment de consensus sur le terme. La biodisponibilité, qui est un processus complexe, peut être définie comme terme chimique et/ou biologique. Chaque approche a ses avantages et ses inconvénients, mais il n'y a pas une seule définition correcte. Selon Hamelink *et al.* (1994) la biodisponibilité a trois composantes majeures :

1. disponibilité environnementale : la proportion du contaminant total présent dans un ou plusieurs compartiments de l'environnement qui participe à un ou plusieurs processus et qui est le sujet de modifications.
2. biodisponibilité environnementale : la fraction de la concentration totale de contaminant dans l'environnement disponible pour un organisme (une partie de la disponibilité environnementale).
3. biodisponibilité toxicologique/pharmacologique : la fraction de la concentration de contaminant absorbée ou adsorbée par l'organisme et qui atteint un site cible (le foie, le sang, etc.).

Parce que, comparativement au milieu aquatique, l'influence des constituants du sol sur la sorption des contaminants est beaucoup plus importante, Peijnenburg *et al.* (1997) considèrent que la biodisponibilité devrait être considérée comme un processus dynamique, qui a deux phases distinctes : un processus de désorption physico-chimique (disponibilité environnementale) et un processus d'absorption physiologique (biodisponibilité environnementale). Dans le dernier cas, il faut prendre en considération les voies d'exposition et de rétention pertinentes, le facteur temps, les aspects dynamiques comme les processus d'acclimatation ou de redistribution entre différentes espèces, etc.

La disponibilité environnementale est reliée à la mobilité d'un contaminant. Si la disponibilité environnementale est élevée, la biodisponibilité environnementale

potentielle et finalement, la biodisponibilité toxicologique seront augmentées. Le degré de disponibilité est principalement influencé par les propriétés physico-chimiques du sol et la nature du contaminant.

Les caractéristiques du sol peuvent influencer la sorption de contaminants sur la phase solide du sol. Les plus importantes sont la composition et les propriétés physico-chimiques du sol (le contenu en matière organique, en argile, le pH, la capacité d'échange cationique, l'humidité).

Un sol avec une humidité réduite peut réduire la toxicité de certains contaminants par des processus d'adsorption, tandis que dans des sols humides, les composés solubles dans l'eau peuvent être relâchés dans l'environnement.

L'influence de tous ces facteurs sur la biodisponibilité et les réponses toxiques des différents organismes a été amplement étudiée (Ma, 1982; Streit et Jaggy, 1983; Beyer *et al.*, 1987; Corp et Morgan, 1991; Spurgeon et Hopkin; 1996, Morel, 1997; Meharg *et al.*, 1998).

Les propriétés du composé chimique affectant la disponibilité sont les suivantes : la forme chimique (la spéciation), solubilité dans l'eau, la concentration, la capacité d'adsorption et la persistance dans le sol (Edwards et Bohlen, 1992).

Jusqu'à récemment il était généralement accepté que la toxicité d'un métal était liée à l'activité des ions libres présents dans la solution (Sauvé *et al.*, 1997; Salam et Helmke, 1998). Des recherches plus récentes ont indiqué que les complexes métalliques solubles (inorganiques ou organiques), peuvent être également absorbés par les plantes (Newman et Jagoe, 1994; McBride et Martinez, 2000; McLaughlin *et al.*, 2000).



Certaines espèces d'un élément chimique sont plus mobiles et plus toxiques que les autres. Ainsi, par exemple, le Cr (VI) est beaucoup plus toxique que le Cr (III) pour le ver de terre (Molnar *et al.*, 1989), alors que l'As (III) est plus toxique que l'As (V) pour le riz (Marin *et al.*, 1992).

L'organisme cible est très important pour définir la biodisponibilité environnementale. Selon les voies de contact entre l'organisme et le contaminant, la biodisponibilité sera différente. La capacité d'accumuler, de métaboliser ou d'excréter le produit chimique affecte la biodisponibilité toxicologique.

La disponibilité environnementale peut être quantifiée par des analyses chimiques, tandis que la biodisponibilité environnementale est évaluée par des tests de toxicité. Ainsi, les approches qui associent la chimie d'un sol avec la disponibilité environnementale d'un métal sont les extractions simples ou séquentielles. Les extractions simples, utilisées généralement pour évaluer la proportion de métal disponible pour les plantes, nécessitent pour une meilleure compréhension la caractérisation de chaque adsorbant important du sol. Les extractions séquentielles permettent de quantifier la proportion de métal associée aux différents constituants du sol. Ces méthodes ne nécessitent pas de mesurer les caractéristiques du sol, elles-mêmes sont associées avec ces caractéristiques. Utilisées seules, elles permettent de quantifier la disponibilité environnementale. Combinées avec les tests de toxicité, ces méthodes d'extraction permettent de quantifier la biodisponibilité environnementale (Zagury *et al.*, 2001).

## **2.6 Méthodes d'évaluation de la toxicité des métaux présents dans des sols**

Les analyses chimiques, combinées avec les tests de toxicité permettent d'avoir une information réaliste sur la biodisponibilité du contaminant et assurent une évaluation pragmatique des risques potentiels associés aux sols contaminés (Maxam *et al.*, 2000).

Plusieurs types de tests ont été développés au cours des années et chacun détecte spécifiquement un type de toxicité correspondant à une période d'exposition donnée. Les réponses des organismes testés sont classées selon la durée d'exposition. Les tests de toxicité aiguë réfèrent à des périodes d'exposition courtes, qui se traduisent par des effets rapides et importants, tels que la mortalité. Les réponses chroniques réfèrent à des périodes d'exposition plus longues, qui se traduisent par des effets moins rapides ou différés dans le temps.

La toxicité d'un contaminant peut être mesurée différemment. Plusieurs tests évaluent la concentration qui va causer une réponse toxique à un niveau de 50 % (par exemple, la concentration qui va tuer 50% de la population testée). L'indicateur de la toxicité potentielle d'un composé chimique est la CE50 ou CE20, la concentration pour laquelle l'effet se manifeste chez 50 % ou 20 % des organismes testés. Dans le cas de la létalité ou de l'inhibition, cette concentration est exprimée comme CL50 ou CI50.

Il est aussi possible de déterminer la concentration qui ne va pas causer d'effet toxique. Ainsi, l'indicateur de la toxicité est le NOEC (No Observed Effect Concentration).

Les effets des plusieurs métaux sur le même organisme peuvent être classifiés comme :

1. antagoniste: la toxicité d'un mélange de composés est plus faible que la somme des toxicités de chaque composé.
2. additif: la toxicité d'un mélange de composés est égale à la somme des toxicités de chaque composé.
3. potentiation: la toxicité d'un mélange de composés est plus grande que la somme des toxicités de chaque composé (Walker *et al.*, 1996).

Le sol est très complexe et les interactions avec les organismes sont très variées. Des plantes, des invertébrés et des microorganismes habitent le sol et sont continuellement exposés aux contaminants. Comme certains organismes du sol représentent la source de nourriture des autres, la contamination peut se répandre à plusieurs niveaux trophiques.

### **2.6.1 Test standard avec le ver de terre *Eisenia foetida***

Les vers de terre représentent un groupe important des organismes des écosystèmes terrestres. Ils contribuent au processus complexe de décomposition, à la dégradation des débris des plantes et à la minéralisation des matériaux organiques. Ils maintiennent continuellement la structure, l'aération, le drainage et l'humidité du sol. Ils ont la capacité d'accumuler des résidus de composés chimiques, comme les métaux lourds et certains pesticides. Parce que les vers sont à la base de la chaîne alimentaire, les contaminants peuvent être distribués dans les tissus des animaux des niveaux trophiques plus élevés (les taupes, les souris et plusieurs espèces d'oiseaux) (Ireland, 1983; Edwards et Bohlen, 1992). Le ver de terre est donc un organisme représentatif pour évaluer la toxicité potentielle des contaminants (Peijnenburg *et al.*, 1997).

#### **2.6.1.1 Espèces de ver de terre**

Des études de toxicité ont été réalisées sur différentes espèces de vers de terre et chacune d'entre elles a des avantages et des inconvénients.

Les vers de terre *E. foetida*, appartenant à l'ordre Oligochaeta, sont répandus sur le continent nord-américain. Pour *E. foetida*, la température optimale est entre 16 – 23 °C. La diversité des espèces de ver de terre est limitée par l'acidité du sol (entre 4 et 10). Les vers sont présents dans des sols riches en matière organiques, qui fournissent leur nourriture. Les sols trop argileux, s'ils trop compacts, peuvent causer des problèmes aux vers (Morin, 1998). Les sols sablonneux ne sont pas favorables à la survie du ver (Edwards et Bohlen, 1992). Généralement, les vers de terre préfèrent les sols ayant une humidité élevée pour assurer un échange respiratoire suffisant (Presley *et al.*, 1996).

Même s'il est moins sensible aux contaminants, le ver de terre *E. foetida* a été recommandé comme espèce pour effectuer des tests standards de toxicité par l'Organisation de Coopération et de Développement Économique (OCDE, 1984). Ce choix a été déterminé surtout pour la grande résistance et la facilité de culture du ver, plutôt que pour des raisons de taxonomie ou de représentativité écologique (Spurgeon et Weeks, 1997). Cette méthode a été adoptée par l'U.S. EPA comme protocole standard (U.S. EPA, 1989).

#### **2.6.1.2 Voies de contact**

Le ver de terre se nourrit généralement de matière organique, mais il consomme aussi des racines, des semences, des champignons, des bactéries et des protozoaires. Le système digestif du ver est très efficace pour extraire les nutriments présents dans les quantités importantes de sols qui passent à travers le canal alimentaire.

Le ver entre en contact avec le contaminant chimique par exposition directe, lorsque le contaminant est absorbé par les tissus après dissolution dans l'eau ou par ingestion orale, quand il est absorbé par les intestins lors de l'ingestion du sol (Roberts et Dorough, 1985; Stenersen, 1992).

La concentration de contaminant assimilé n'est pas un indice de l'effet toxique, parce que les vers ont la capacité de le métaboliser, sécréter ou excréter. Les vers sont capables de tolérer des concentrations élevées de métaux lourds ou de métalloïdes, comme le Cu, le Cd, l'or (Au), l'As ou le Hg (Ireland, 1983; Meharg *et al.*, 1998) en les accumulant sous des formes non-toxiques. Les métaux sont confinés dans les tissus alimentaires postérieurs (Morgan *et al.*, 1993).

### 2.6.1.3 Toxicité du CCA pour le ver de terre

Malgré l'abondance des études toxicologiques sur les organismes aquatiques, bien peu d'informations traitant de la toxicité du CCA sur les organismes terrestres ont été répertoriées. De plus, ces informations proviennent seulement d'observations faites lors des études de terrain. Aucune étude en laboratoire visant à évaluer la toxicité du CCA en utilisant des tests standards n'a été réalisée. En étudiant la dynamique de certaines populations d'invertébrés terrestres dans des pâturages à proximité d'une usine de traitement du bois, Yeates *et al.* (1994) ont trouvé que les concentrations de Cu, de Cr et d'As dans les tissus des vers de terre augmentaient parallèlement à celles mesurées dans leur milieu immédiat. Des concentrations de 109 mg Cu/kg, 148 mg Cr/kg et 161 mg As/kg dans le sol, n'avaient aucune influence sur la biomasse totale ou le nombre d'individus. À des concentrations supérieures (400 mg métal/kg ou 800 mg métal/kg) aucun ver (*L. rubellus* et *A. rosea*) n'a pu être trouvé.

Un aspect très important sur la toxicité du CCA doit être évalué, soit la synergie car la solution de préservation est un mélange complexe qui contient trois composants toxiques pour les organismes terrestres. Là encore, il y a un manque d'informations sur cet aspect subtil de la toxicité du CCA. En étudiant l'influence des métaux présents dans le CCA sur l'activité biologique du sol, Yeates *et al.* (1994) ont trouvé que la sulphotase est l'activité enzymatique la plus sensible dans les sols très contaminés. L'inhibition de la sulphotase et de l'urease est la réponse combinée de trois métaux, parce que chaque métal pris individuellement a des effets beaucoup moins importants sur ce paramètre que ceux observés sur le terrain. Il est donc fort probable que les métaux présents dans le CCA avaient des effets additifs ou synergiques.

#### **2.6.1.4 Toxicité des métaux pour le ver de terre**

Fisher et Koszorus (1992) ont trouvé que pour le ver de terre *E. foetida* la CL50 de l'As(V) est de 100 ppm dans un substrat humide. De plus, ce ver a la capacité d'accumuler l'As de façon significative (902 mg/kg poids sec), ce qui pourrait être attribuable à un mécanisme d'immobilisation très bien développé au niveau cellulaire.

Molnar *et al.* (1989) ont trouvé que le Cr (VI) est plus toxique que le Cr (III) pour le ver *E. foetida* et aussi que 500 mg de Cr (VI) fraîchement ajoutés dans le substrat causent une mortalité importante. La toxicité du Cr (VI) diminue avec le temps à cause de la réduction en Cr (III) et des interactions avec le substrat.

En utilisant un test standard de 14 jours, Neuhauser *et al.* (1985) ont déterminé que la CL50 du Cu pour les vers de terre *E. foetida* était de 643 mg/kg. Le même test réalisé par Spurgeon *et al.* (1994) a démontré une CL50 similaire pour le Cu, soit de 683 mg/kg. Après 56 jours, la CL50 a diminué à 555 mg Cu/kg sol. La concentration de Cu n'ayant aucun effet observable sur le ver après 56 jours est de 210 mg/kg sol.

### **2.6.2 Tests standards avec l'orge *Hordeum vulgare***

#### **2.6.2.1 Types de tests avec les plantes**

Contrairement aux animaux, les plantes (qui ne sont pas mobiles) sont susceptibles d'être exposées aux substances toxiques tout au long de leur cycle de vie. Dans les tests de toxicité, l'élongation (croissance) des racines a été le paramètre d'évaluation le plus utilisé pour évaluer la toxicité des métaux, des composés organiques et des pesticides. De plus, d'autres paramètres représentatifs des divers stades de développement de la plante ont été ajoutés, dont : la germination, la croissance de la plante, le poids total de la biomasse (sèche et humide), etc. Du point de vue pratique, ces tests sont peu coûteux et relativement rapides (5 à 15 jours).

Plusieurs types de plantes peuvent être utilisés dans les tests de toxicité, puisque chacune des espèces peut absorber et accumuler des métaux de manière différente. La disponibilité des métaux est contrôlée aussi par les "demandes" des plantes, comme les besoins en micro-nutriments et l'habileté à absorber ou exclure les éléments toxiques. L'orge est très utilisée comme plante-test, parce qu'elle pousse rapidement et peut être facilement analysée.

#### **2.6.2.2 Absorption et effets toxiques des métaux**

La disponibilité des métaux pour les plantes est principalement fonction de l'activité des ions libres dans la solution à la surface de la racine. Les éléments en solution, présents dans les pores du sol, sont transférés vers la surface de la racine, mais le mouvement des ions métalliques n'est pas limité à la surface de la racine. Ils peuvent entrer dans les espaces intracellulaires. Les ions métalliques ont tendance à s'accumuler dans les espaces libres à l'intérieur de la racine et à se lier fermement à la paroi cellulaire. Cette liaison permet l'adsorption, par la suite, de nouvelles quantités de métaux (Bandyopadhyay *et al.* 1997).

Si la concentration du métal dans les tissus de la plante dépasse un niveau critique de toxicité, avant que les symptômes de toxicité "visuelle" aient lieu, des troubles dans le métabolisme de la plante comme la réduction de la photosynthèse, des modifications dans le contenu d'acides aminés seront observées. Ainsi, la croissance de la plante est réduite et, éventuellement, la mort de la plante a lieu (Jiang et Singh, 1994).

Les plantes développent cependant des stratégies contre les concentrations excessives de métaux. Les réponses des plantes à des concentrations élevées de contaminants sont : l'exclusion (la prévention de l'absorption dans les racines ou la limitation du transport à l'interface racine/tige), la détoxification (la tolérance interne, la détoxification par la compartimentation cellulaire ou la fixation) et la tolérance biochimique (les adaptations

enzymatiques). Les plantes peuvent être tolérantes à plus d'un métal. (Marin *et al.*, 1992; Bandyopadhyay *et al.*, 1997).

#### **2.6.2.3 Toxicité du CCA pour les plantes**

Comme dans le cas du ver de terre, la toxicité du CCA sur les plantes a fait l'objet de très peu d'études. L'ajout de 10 % de copeaux traités par du CCA dans un sol naturel (45 mg Cu/kg, 136 mg Cr/kg et 32 mg As/kg sol), n'a pas eu d'effets négatifs sur la croissance de la betterave, du trèfle et de la laitue, mais a entraîné l'accumulation de concentrations importantes de métaux dans les racines de ces espèces (Speir *et al.*, 1992). Les accumulations observées étaient plus grandes à des pH acides, parce que ces conditions augmentent la mobilité et la phytodisponibilité des métaux.

Yeates *et al.* (1994) ont trouvé que les sites contaminés avec une solution de CCA (400 mg de chaque métal/kg sol) ont eu divers effets sur l'activité biologique du sol, mais que des concentrations plus élevées en métaux (800 mg/kg sol) ont inhibé tous les processus normaux et la production d'herbes a été négligeable.

Cooper *et al.* (1995) ont étudié la croissance de l'ivraie, de la laitue et du radis adjacents à des poteaux électriques en service. L'accumulation des métaux dans les racines de la laitue a été deux fois plus élevée que dans les feuilles et le contenu en Cu a augmenté avec le niveau de contamination. Des niveaux élevés d'As ont également été mesurés dans le radis.



#### 2.6.2.4 Toxicité du chrome, du cuivre et de l'arsenic pour l'orge

Chacun des métaux contenus dans la solution de CCA a fait l'objet de plusieurs études de toxicité. L'As, en tant que pesticide ou de déchet de l'activité industrielle, a été beaucoup étudié.

Suite à une revue de littérature concernant la phytotoxicité de l'arsenic, Sheppard (1992) a conclu que l'As inorganique est plus toxique dans des sols sablonneux et limoneux (le seuil de toxicité est de 40 mg/kg) que dans un sol argileux (le seuil de toxicité est de 200 mg/kg).

Jiang et Singh (1994) ont étudié les effets toxiques des différentes sources d'As (As (III) et As (V)) sur le rendement des récoltes d'ivraie (*Lolium perenne*) et d'orge (*Hordeum vulgare*). Les deux formes d'As ont eu des effets inhibiteurs importants sur les plantes étudiées (250 mg/kg), mais l'As (III) s'est montré plus toxique que l'As (V). Le type de sol est très important. Ainsi, la réduction du rendement a toujours été plus grande dans les sols sablonneux que dans les sols limoneux. Ces derniers retiennent plus l'arséniate que l'arsénite, mais ils sont moins toxiques, parce qu'il y a moins d'As de phytodisponible (contenu élevé en argile, en oxydes de Fe, en carbone organique et en substances humiques). La concentration d'As accumulée par les deux plantes a diminué avec le temps, ce qui suggère que la biodisponibilité diminue (par la fixation du contaminant dans le sol ou par la bioaccumulation par les plantes). Les pailles d'orge contiennent plus d'As que les grains, ce qui indique qu'une proportion plus grande d'As est retenue dans les organes végétatifs de la plante.

Comme dans le cas de l'As, le contenu en Cr est toujours plus grand dans les racines que dans la tige de la plante et la plus faible concentration se trouve dans les graines. Les plantes sont capables d'adsorber et de transporter le Cr. Sa toxicité dépend de son état d'oxydation, mais aussi des formes disponibles du chromate. Hauschild (1993) a trouvé que le Cr (VI) est plus toxique que le Cr (III) pour l'orge. Ainsi, à l'application de 100

ppm des deux espèces de Cr dans la solution de nutriments, les feuilles d'orge accumulent beaucoup plus de Cr (VI) (3000-5000 ppm) que de Cr (III) (300-400 ppm).

Singh et Rakipov (1988) ont étudié les effets des différents métaux sur la croissance de l'orge dans un sol naturel. L'application des concentrations de 40 à 120 mg Cu /kg a entraîné une réduction de la croissance de l'orge de 6 à 17 %. L'application d'un mélange de métaux (Cr, Cd et Ni) à des concentrations plus élevées a entraîné une réduction maximale de 34 %.

## **CHAPITRE 3**

### **DISTRIBUTION ET SPÉCIATION DU CHROME, DU CUIVRE ET DE L'ARSENIC DANS LES SOLS CONTAMINÉS PAR DU CCA : INFLUENCE DE LA COMPOSITION DU SOL**

---

Le chapitre 3 reproduit le contenu d'un article qui a été accepté le 26 janvier 2001 pour publication dans la revue « The Science of the Total Environment ». Après une section du chapitre qui présente le titre original, les auteurs et le résumé de l'article, une introduction expose la problématique des sols contaminés par le CCA. Le but de cette partie est de survoler les principales idées retenues des recherches antérieures et de justifier les démarches entreprises. La deuxième section de l'article comprend la méthodologie suivie. Une première sous-section est allouée au design expérimental réalisé à l'aide du logiciel Statistica pour déterminer la composition des sols utilisés dans ce projet. La synthèse et la caractérisation préliminaire des sols synthétiques sont ensuite décrites. Finalement, les méthodologies de contamination artificielle des sols synthétiques, d'extraction séquentielle du chrome et du cuivre et de spéciation de l'arsenic sont présentées. Pour plus de détails concernant la méthodologie suivie, le lecteur est invité à se référer aux protocoles expérimentaux présentés dans la section Annexes. La troisième section de l'article présente les résultats et discussions. La dernière section énonce les principales conclusions de cette partie du projet.

### **3.1 Titre du manuscrit**

Partitioning and speciation of chromium, copper, and arsenic in CCA-contaminated soils: Influence of soil composition

### **3.2 Auteurs et co-auteurs**

Cristina F. Balasoiu , Gérald J. Zagury et Louise Deschênes

Chaire industrielle CRSNG en assainissement et gestion des sites, Département de génie chimique, École Polytechnique de Montréal

### **3.3 Abstract**

This study focused on the influence of soil composition and physicochemical characteristics on retention and partitioning of Cu, Cr and As in nine chromated copper arsenate (CCA) artificially contaminated soils. A statistical mixture design was used to set up the number of soils and their respective composition. Cu and Cr partitioning was investigated using a sequential extraction procedure while As speciation (As(III) or As(V)) in soils was assessed by a modified solvent extraction method. It was found that peat had a strong influence on CEC (232 meq/100g), on buffer capacity and on Cu and Cr retention whereas kaolinite's contribution to the CEC was minor (38 meq/100g). Average metal retention in mineral soils was low (58 % for Cu and 23 % for Cr) but increased dramatically in highly organic soils (96 % for Cu and 78 % for Cr). However, both organic and mineral soils demonstrated a very high sorption of added As (71-81 %). Metal partitioning showed that levels of Cu and Cr in a soluble or exchangeable form (F1) in highly organic soils were very low whereas the levels strongly bound to organic matter were much higher. Conversely, in mineral soils, 47 % of Cu and 18 % of Cr were found in F1. As a result, Cr and Cu in moderately and highly organic contaminated soils were present in less mobile and less bioavailable forms, whereas in mineral soils, the labile fraction was higher. The modified method used for selective determination of mineral As species in CCA-contaminated soils was found to be quantitative and reliable. Results revealed that arsenic was principally in the pentavalent

state. Nevertheless, in moderately and highly organic soils, arsenite was found in significant proportions (average value of 29 % in highly organic soils). This indicates that some reduction of arsenate to arsenite occurred in the synthetic CCA-contaminated soils since the original species in CCA is As(V).

**Key-words:** Copper; Chromium; Arsenic; Chromated copper arsenate; CCA; Soil composition; Synthetic soils; Metal partitioning; Sequential extraction procedure; Solvent extraction; Arsenic speciation

### **3.4 Introduction**

In recent years, the use of organic wood preserving chemicals has been the subject of major concerns of regulatory authorities including dioxin contamination of the chlorinated phenols and the potential carcinogenicity to humans of coal tars and creosote compounds (Warner and Solomon, 1990). On the other hand, inorganic waterborne preservatives, such as chromated copper arsenate (CCA) have proven their ability to adequately protect wood from bacterial, fungal and insect attack (copper is a fungicide, while arsenic is an insecticide). CCA was developed in 1933 and has been widely used throughout the world since then. Depending on the relative proportions of metals, there are three waterborne formulations designated as CCA types A, B, and C. In North America, CCA-C is used almost exclusively. This CCA type contains (w/w) 47.5%  $\text{CrO}_3$ , 18.5 %  $\text{CuO}$ , and 34 %  $\text{As}_2\text{O}_5$  (Cooper, 1994). The CCA-treated wood is used in applications such as utility poles (especially electric and telephone), wooden playground equipment, foundation wood, garden projects and marine piles.

Despite its broad use, there is increasing concern about possible environmental contamination from leaching losses of wood preservatives from CCA-treated wood. In fact, the active ingredients of CCA can leach from wood poles in service to the detriment of soil organisms depending on rainfalls, pH of aqueous solutions, and wood

species (Cooper, 1994). Other potential sources of damage are spillage, deposition of sludge and dripping from newly impregnated wood at timber treatment facilities.

To assess the environmental impact of contaminated soils, knowledge of the total concentration of a specific metal without considering its speciation is not sufficient. The physicochemical properties of soil can widely influence metal speciation and consequently its mobility, bioavailability and toxicity (McLean and Bledsoe, 1992). For example, knowledge of arsenic and chromium speciation is very important, since their toxicity is associated with changes in the oxidation state. Metals may be distributed among many components of soil solids and may be associated with them in different ways (ion exchange, adsorption, precipitation, complexation or present in the structure of minerals). An interesting experimental approach commonly used for studying partitioning and metal mobility in soils is to use sequential extraction procedures. These procedures do not provide a direct characterization of metal speciation, but rather an indication of its binding form or its partitioning.

Depending on pH and redox potential of the soil environment, arsenic can occur in two stable oxidation states that form oxyanions: As(V) as arsenate species ( $H_xAsO_4^{x-3}$ ), and As(III) as arsenite species ( $H_xAsO_3^{x-3}$ ). In general, trivalent arsenic is of more environmental concern, because it is more mobile and toxic. At high redox potential and low pH, pentavalent arsenate species tend to dominate (Masscheleyn *et al.*, 1991). Iron, manganese and aluminium oxides, clay content, and organic matter content are also soil properties that are strongly related to arsenic sorption (Thanabalasingam and Pickering, 1986; Lin and Puls, 2000). In soils, chromium mainly exists in two stable oxidation states (hexavalent and trivalent). Due to its toxic properties and its greater mobility compared to the relatively immobile and non-toxic Cr (III), Cr (VI) is of great concern. It exhibits a typical anionic sorption behavior, its adsorption decreasing with increasing pH and when competing dissolved anions are present (Khaodhiar *et al.*, 2000). Wittbrodt and Palmer (1995) reported that oxidized chromium can be reduced in soils

by redox reactions with aqueous inorganic species, electron transfers at mineral surfaces, reactions with non-humic organic substances or reduction by soil humic substances. Like As, Cu retention and partitioning in soils is related to the presence of organic matter, Fe and Mn oxides, and clay minerals. Cu is mainly retained in soils through exchange and specific adsorption mechanisms. However, it has a high affinity for soluble organic ligands and for humic compounds (Alloway, 1990; McLean and Bledsoe, 1992).

As seen previously, numerous studies were performed to assess the individual behaviour of Cr, Cu, and As in soils. Yet, Carey *et al.* (1996) and Khaodhiar *et al.* (2000) studied copper, chromate, and arsenate (CCA) sorption in individual or mixed-metal systems on natural soils and iron-oxide-coated sand, respectively. Lund and Fobian (1991) and Stilwell and Gorny (1997) evaluated the distribution of these metals in various horizons of CCA-contaminated soils. However, to our knowledge, no data is available on the partitioning and speciation of Cr, Cu and As in various types of CCA contaminated soils. Therefore, the objective of this study was to determine the influence of soil composition (organic matter, sand and clay content) and physicochemical characteristics on retention and partitioning of Cr, Cu and As present in nine synthetic CCA-contaminated soils. A statistical mixture design was used to set up the number of soils and their respective composition. Cu and Cr partitioning was investigated using a sequential extraction procedure while As speciation (As(III) or As(V)) was assessed by solvent extraction.

### **3.5 Materials and methods**

#### **3.5.1 Soil composition**

For the purpose of this study, test soils had to represent a wide range of soils with different physicochemical properties. The soils had to be very homogenous and available in large quantities. For these reasons, artificially contaminated synthetic soils were used. Basic components of soils and their proportions were based on a large number of studies of the composition of Eastern North American soils. Four individual soil components were selected: kaolinite, silt, sand, and organic matter. These components were chosen because soil particle distribution, kaolinite content and organic matter content are expected to influence metal partitioning in soils.

#### **3.5.2 Statistical experimental design**

The following constraints (upper and lower percentages (wt %)) were imposed for the four components:

$$5 \leq \text{kaolinite } (X_1) \leq 30 \quad (1)$$

$$30 \leq \text{sand } (X_2) \leq 69.5 \quad (2)$$

$$0.5 \leq \text{organic matter } (X_3) \leq 15 \quad (3)$$

$$\text{silt } (X_4) = 25 \quad (4)$$

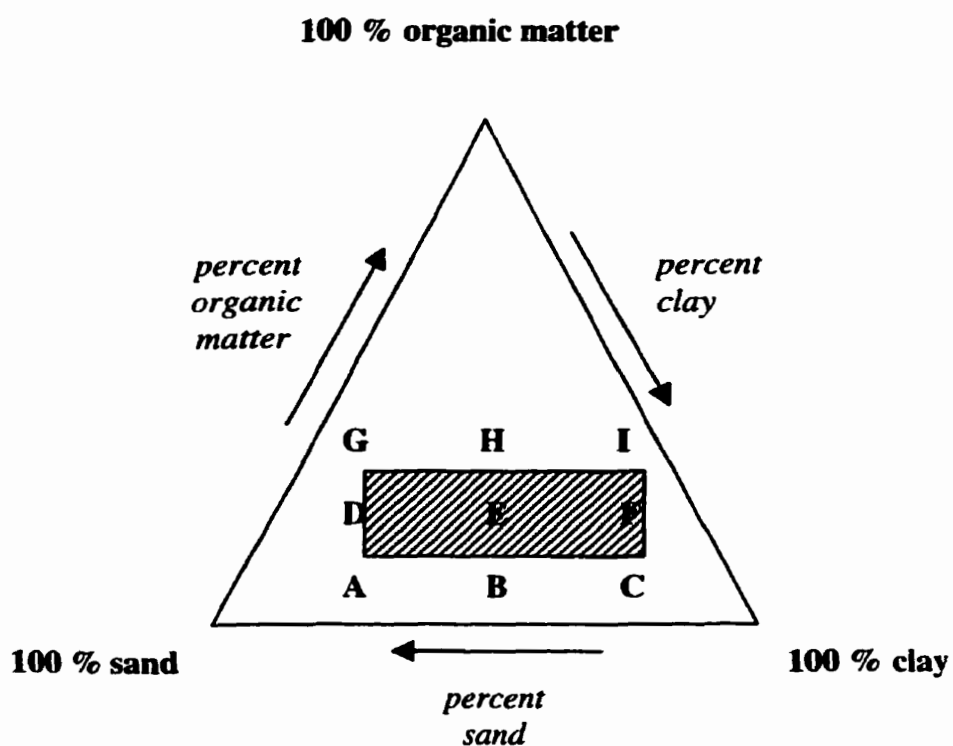
In addition to these upper and lower percentages (eq 1 to 3), the following constraint was imposed:

$$X_1 + X_2 + X_3 + X_4 = 100 \quad (5)$$

All constraints on mixture proportions were processed using the experimental design operating module of STATISTICA software (Stat Soft, 1995). The experimental space was defined by a three-component system, because silt proportion was kept constant. Four vertices (A, C, G, I), four edge centroids (B, D, H, F) and one overall centroid (E)



characterized the three-component experimental space (Fig.3.1). According to Snee (1975), three component designs based on vertices, edge centroids, and overall centroid (9 points), have a global efficiency of 83 % whereas the efficiency of a mixture design with 100 points would have increased to 97 %. Therefore, this experimental mixture design with 9 synthetic soils to be tested can be considered satisfactory.



**Fig.3.1** Experimental space

### 3.5.3 Soil components

A glacier till, that contained no organic matter and almost no clay-sized particles, from a borrow pit in Northern Quebec (Canada) was used to obtain sand and silt. The till was air dried (room temperature) and manually disaggregated to reduce clumping. Its particle size distribution was determined using the D-2487-98 method (ASTM, 2000). The < 2 mm fraction was mixed and split several times to obtain homogenized samples. This fraction was then sieved and the silt and clay fraction was retained (<75  $\mu\text{m}$ ). The particle size distribution (dry weight %) of this fraction was 98 % of silt (< 75  $\mu\text{m}$ ) and 2 % of clay (< 2  $\mu\text{m}$ ). To remove the silt and clay-sized materials, the sand fraction (2 mm – 75  $\mu\text{m}$ ) was washed with distilled water and then allowed to dry at room temperature (Esposito *et al.*, 1989).

The kaolinite (EPK) was purchased from Sial (Qc, Canada). According to the chemical characterization (wt %) given by the manufacturer,  $\text{SiO}_2$  (46.2 %) and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (37.7 %) were the main oxide components. Each other metal oxide proportion analyzed (including  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) was below 0.8 % and Mn oxides were not detected. The organic matter source was *Spagnum* peat moss, purchased from Berger Peat Moss (Qc, Canada). The peat was manually disaggregated and sieved. The < 1 mm fraction was retained.

All laboratory ware utilized during soil component preparation was made of non-metallic material. Stainless steel sieves were used and total concentrations of Cr, Cu and As were determined in natural soil, kaolinite and peat after sieving. Analyses were performed using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES – TJA, IRIS/Advantage model) after digestion with  $\text{HNO}_3$  and  $\text{HCl}$  according to Standard Methods (1998). Cr, Cu and As concentrations (mg/kg) in soil components were < 18, < 21 and < 0.5 respectively.

### 3.5.4 Soil synthesis

Approximately 2 kg of each of the nine synthetic soil were constituted. To ensure a good homogeneity, batches of 100 g of each soil were prepared at the same time. After determination of water content at 105°C using method D-2974-87 (ASTM, 2000), soil components were placed in a 500 ml polypropylene copolymerized (PPCO) screw cap bottle. Kaolinite was introduced first, then sand, peat, and silt were added. Between each addition the mixtures were agitated to avoid binding of components. The synthetic soils were agitated at room temperature ( $22 \pm 1$  °C) for 24 hours on a customized rotary agitator at 50 rpm.

### 3.5.5 Physicochemical characterization

pH of sand, silt, kaolinite, and non-contaminated and contaminated soils was determined in distilled water according to method D-4972-95a (ASTM, 2000) using a soil: water ratio of 1:4. Peat pH was measured according to method D-2976-71 (ASTM, 2000) with a solid : liquid ratio of 1:16. Tubes were sealed and agitated for 30 min on a wrist action shaker (Burrell model 75). Measurement of pH (Orion Ross 8175 BN Electrode, Accumet model 25 pH-meter) was performed after 48 hours on triplicate samples. The pH of the synthetic soils had to be constant in order to avoid a bias of the toxicity responses during subsequent bioassays (this part of the study is not presented in this paper). The pH of soils D, E, F, G, H, and I was therefore increased to  $5.5 \pm 0.1$  by adding powdered  $\text{CaCO}_3$ . To ensure a good homogeneity, the soils were agitated for 24 hours on a rotary agitator at 50 rpm before measurement of adjusted pH. All further characterization and analysis were performed onto pH-adjusted soils.

Volatile solids of soil components, non-contaminated soils and contaminated soils were determined on triplicate samples at 550°C according to Karam (1993). Buffer capacity of each soil component and of synthetic soils (expressed as the number of moles of  $\text{H}^+$  ions needed to lower the initial pH of 1 kg of solid by one pH unit) was determined according to Zagury *et al.* (1997). Cation exchange capacity (CEC) of each soil

component, of synthetic soils, and of CCA-contaminated soils was determined on duplicate samples using the sodium acetate method (pH = 8.2) according to Chapman (1965). Total specific surface area of each soil component and of synthetic soils was measured by single-point BET N<sub>2</sub> adsorption with a Flowsorb II 230 surface area analyzer (Micrometrics Inc., Norcross, GA).

Alkaline extraction of peat was performed on duplicate samples according to Anderson and Schoenau (1993) after pre-treatment with 0.5 M HCl to remove plant debris. Peat fractionation (dry wt %) was the following: 9.5 % humic acid, 2.8 % fulvic acid, 80 % humin and 7.7 % debris. Total Cr and Cu concentrations in non-contaminated and contaminated synthetic soils were determined after digestion with HNO<sub>3</sub>, HF, and HClO<sub>4</sub> (Standard Methods, 1998) whereas total As content was determined after digestion with 10M HCl according to Chappel *et al.* (1995). Analyses were performed using ICP-AES. Detection limits for Cu, Cr and As were 0.01 mg/l, 0.01 mg/l and 0.05 mg/l respectively.

### **3.5.6 Soil contamination procedure**

A 60 % (w/w) commercial CCA-C solution containing, on an oxide basis, 45.5 % CrO<sub>3</sub>, 18.2 % CuO, and 36.3 % As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> was used to contaminate the synthetic soils. The CCA contamination level had to be realistic and compatible with Cr, Cu and As concentrations possibly found in contaminated soils close to wood treated poles in service or at timber treatment facilities. For this reason, 2573 mg of CCA (984 mg Cr, 984 mg As, and 605 mg Cu) were added per kg of dry soil. All soils were contaminated with the same concentration of CCA. The contamination procedure included four important steps: i) pre-treatment, ii) contact with agitation, iii) contact without agitation, and iv) room temperature drying.

As a pre-treatment, 100 g of each synthetic soil were placed in a 500 ml polycarbonate bottle and 100 ml of deionized water were added. The mixture was left to stand for 24

hours to allow particles to regain their initial physical conditions through humidification. A solution containing 257.3 mg of CCA was then introduced in the bottle (final soil:solution ratio of 1:3). Samples were then shaken on a rotary agitator at 50 rpm for 24 hours (step ii). This contact period was found to be sufficiently long to attain equilibrium of Cr, Cu and As in a previous study (Carey *et al.*, 1996).

Various periods of contact without agitation (step iii) were tested on soil E. Metal retention as a function of contact time without agitation was investigated by analyzing metal reduction from solution after 6, 24, 48, and 120 hours. Ten ml of supernatant were removed, filtered (0.45  $\mu\text{m}$ ), and analyzed for Cr, Cu, and As. Results showed that after 48 hours of contact, 9.1 % of Cr, 0.5 % of Cu, and 16.8 % of As still remained in solution whereas after 120 hours, 2.9 % of Cr, 0.4 % of Cu, and 12.5 % of As remained. Consequently, a contact period of 120 hours was selected. The mixture was then centrifuged (Beckman, model J2-21) at 10 000 rpm (4 000  $\times$  g) for 30 min. The supernatant was removed, and the soil was transferred into a Pyrex container and allowed to stand for 72 hours in a ventilated hood at room temperature until apparent dryness (the water content of the synthetic contaminated soils varied from 0.3 to 8.2 %). Samples were disaggregated, and agitated (50 rpm) for 24 hours to regain the homogeneity lost during centrifugation.

Immediately after contamination, total digestions for Cu and Cr determinations and all sequential extraction procedures (SEP) were carried out. However, due to the important number of soils, not all characterization could be made simultaneously. Therefore, the contaminated soil samples were stored in plastic bags in a dark refrigerator (4<sup>0</sup> C) for 2-4 days before determination of physicochemical characteristics and determination of As concentration and speciation.

### 3.5.7 Sequential extraction procedure

The basic utility of SEP is its use of appropriate chemical reagents in a manner that releases different heavy metal fractions from soils by destroying the binding "agent" between the metal and the soil solids, thus permitting the individual metal to be detected through appropriate analytical procedures. Owing to the inherent lack of selectivity of extraction procedures, numerical designations have been assigned to the fractions. The geochemical description customarily used for each fraction is also given but it should not be interpreted as a precise description.

Despite some criticism (limited selectivity and redistribution of metals) dealing with the interpretation of these extraction procedures (Nirel and Morel, 1990), their use has continued to be recognized as a valuable tool, provided they are used with discrimination and care (Tessier and Campbell, 1991). These techniques can provide a good indication of metal partitioning in soils, sludge, and sediments and also provide a pragmatic estimation of their potential mobility (Zagury *et al.*, 1997, 1999; Maiz *et al.*, 2000). Moreover, Ho and Evans (2000) recently showed that the extent of extracted metal redistribution is less than previously suspected and does not invalidate sequential extraction procedures.

In this study, the SEP of Tessier *et al.* (1979a) was performed on the nine contaminated soils (duplicate samples). A minor modification of this procedure was used for the determination of the residual fraction (Zagury *et al.*, 1999). In order to evaluate the recovery of the SEP, a soil sample was simultaneously digested, following the fifth step procedure. This latter digestion was performed in triplicate. The SEP operationally groups heavy metals into the following five fractions : F1: soluble and exchangeable (extracted with a magnesium chloride solution), F2: bound to carbonates or specifically adsorbed (leached by an acetic acid/acetate buffer), F3: bound to reducible Al, Fe and Mn oxides (extracted with hydroxylamine hydrochloride), F4: bound to oxidizable

matter (released by nitric acid, hydrogen peroxide, and ammonium acetate), and F5: residual metal fraction (dissolved by acid attack with  $\text{HNO}_3$ , HF, and  $\text{HClO}_4$ ).

The extractions were carried out on 1 g of soil in a 50 ml PPCO centrifuge tube. All solid/liquid separations were performed by centrifuging at 10 000 rpm (12 000 x g) for 30 min. The supernatant was removed and analyzed for metal concentration by ICP-AES. Detection limit for chromium and copper was 0.01 mg/L. The residue was washed with 8 ml of deionized water. After centrifugation for 30 min, this second supernatant was also removed and analyzed for metal concentration. The solid residue was used in the next step.

#### **3.5.8 Arsenic speciation by solvent extraction**

In this study As speciation was performed using an adaptation of the methods developed by Kamada (1976), Huang and Wai (1986) and Chapell *et al.* (1995). This inexpensive, yet effective method allows the extraction of all arsenic present in the soil with concentrated hydrochloric acid (HCl), without changing its speciation. The speciation (arsenite, arsenate) is then performed using solvent extractions. Organic As species, which are considered less toxic, are not measured with this method.

##### *Total arsenic in soil*

One g of contaminated soil was accurately weighed into a 50 ml PPCO centrifuge tube and 10 ml of 10 M HCl were added. The extraction was assisted by shaking vigorously for about 30 min. The resulting slurry was centrifuged at 15 000 rpm (27 000 x g) for approximately 5 min and the supernatant was filtered (Whatman GF/F, 0.45  $\mu\text{m}$ ) into a 100 ml volumetric flask. The extraction procedure was repeated two times on the same 1 g sample of soil. When the extraction was complete, the soil was washed into the filter with deionized water and the solution diluted. The extraction was performed in triplicate. Total arsenic concentration was determined by ICP-AES. Detection limit for

arsenic was 0.05 mg/l. Two of the three arsenic extracts were used to perform the arsenic speciation.

#### *Speciation of arsenic in soil*

The principle of arsenic speciation is based on the affinity of arsenic (III) for organic solvents. In the 4.0-5.6 pH-range, the complex ammonium pyrrolidine dithiocarbamate (APDC)-methyl isobutyl ketone (MIBK) has a great affinity for As (III) and it can be used for the selective separation of arsenic (III) and arsenic (V) (Kamada, 1976).

#### *Reagents*

Standard As (III) solution, 1000 ppm: In a 1000 ml volumetric flask, 1.320 g of diarsenic trioxide were dissolved in 10 ml of 10M sodium hydroxide then diluted to 1000 ml with deionized water. An aliquot of 50  $\mu$ L of this solution was diluted with water to give a concentration of 50 ppb before use.

Standard As (V) solution, 10000 ppb: In a 1000 ml volumetric flask, 0.019 g of arsenic pentoxide trihydrated was added and diluted with deionized water. An aliquot of 5 ml of this solution was diluted with water to give a concentration of 50 ppb before use.

Standard As solution, 50 ppb As (III) + 50 ppb As (V): An aliquot of 50  $\mu$ L of standard solution of As (III) (1000 ppm) and an aliquot of 5 mL of standard solution of As (V) (10000 ppb) were added in a 1000 ml volumetric flask and diluted with deionized water.

APDC solution, 2 % (w/v): Prepared under nitrogen conditions, by dissolving 5 g of APDC in deionized water and diluting to 250 ml with water. The solution was immediately used for arsenic speciation.

Buffer solution, pH 5.2: Prepared by mixing 2M sodium acetate with 2M acetic acid.

EDTA (disodium salt) solution, 10 % (w/v).

All reagents were prepared daily prior to use for each experiment.



### *Arsenic extraction procedure*

A 20 ml aliquot of the arsenic extract was transferred to a 250 ml separating funnel. Twenty five ml of the EDTA solution, 25 ml of the acetate buffer solution, and 10 ml of the APDC were added. The EDTA was used to mask the other metals present in the arsenic extract and to prevent interferences. The mixture was diluted to 125 ml with deionized water. After addition of 10 ml of MIBK, the funnel was agitated on a gyratory shaker (New Brunswick Scientific) for 5 min at 170 rpm at room temperature. The funnel was then left to stand for 2 min. An aqueous phase (containing As (V)) and an organic phase (containing As (III)-APDC) were formed.

After phase separation, the aqueous fraction was transferred in another separatory funnel and a second extraction with MIBK was realized in order to achieve higher extraction efficiency. The same procedure was followed. After the second separation, the aqueous fraction was analyzed for As (V) by ICP-AES-hydride generation and the organic fractions were combined in a separatory funnel. The detection limit for arsenic was 0.001 mg/l. As (III) concentration was determined by the difference between total arsenic and pentavalent arsenic.

### *Back-extraction*

The organic fraction containing the As(III)-APDC complex in MIBK was back-extracted into HNO<sub>3</sub> for analysis. This step was used in order to compare the As (III) concentration obtained by extraction with that determined by calculation.

In the organic fraction 10 ml of 25 % (v/v) HNO<sub>3</sub> were added. The funnel was agitated for 5 min and left to stand for another 2 min. The aqueous fraction containing As(III)-HNO<sub>3</sub> was separated and the remaining organic fraction was back-extracted once again. The two aqueous fractions were combined and analyzed by ICP-AES-hydride generation.

### *Accuracy of arsenic speciation*

The accuracy of the arsenic speciation method has been tested by analyzing standard arsenic solutions (50 ppb As (V), 50 ppb As (III), and 50 ppb As (III) + 50 ppb As (V) ) in duplicate. The results of the recovery tests (Table 3.1) show a good reproducibility and quantitative recovery of As(III) and As(V) confirming the reliability of the method. All laboratory ware utilized for the analysis of Cr, Cu and As was cleaned sequentially with a phosphate-free detergent, soaked twice in 10 % (v/v) nitric acid for 12 hours, then in deionized water and finally rinsed three times with deionized water (18.2 Mohms). Unless otherwise stated, all reagents were of analytical grade (ACS) or better.

**Table 3.1 Recovery tests on various arsenic solutions**

Standard arsenic solutions (A and B are duplicate samples)	Total As added	Total As found	As (V) found	As (III) calculated
	$\mu\text{g/l}$			
Standard As (V) 50 ppb	50	51	-	-
Extraction of standard As (V) 50 ppb (A)	50	-	44	-
Extraction of standard As (V) 50 ppb (B)	50	-	44	-
Standard As (III) 50 ppb	50	45	-	-
Extraction of standard As (III) 50 ppb (A)	50	-	ND <sup>a</sup>	-
Extraction of standard As (III) 50 ppb (B)	50	-	ND <sup>a</sup>	-
Standard 50 ppb As (III) +50 ppb As (V)	100	100	-	-
Extraction of 50 ppb As (III) +50 ppb As (V) (A)	100	-	56	44
Extraction of 50 ppb As (III) +50 ppb As (V) (B)	100	-	50	50
Extraction of deionised water	-	-	ND <sup>b</sup>	-

<sup>a</sup>: ND: not detected ( < 6  $\mu\text{g/l}$  )

<sup>b</sup>: ND: not detected ( < 1  $\mu\text{g/l}$  )

### 3.6 Results and discussion

#### 3.6.1 Soil composition

The composition of the nine synthetic soils generated by the statistical mixture design is shown in Table 3.2. The soils can be classified for discussion purposes as mineral soils (A, B, C), moderately organic soils (D, E, F) and highly organic soils (G, H, I). The silt content is constant in all soils, but sand and kaolinite content vary contrariwise. In the first category (A, B, C) the organic matter content is minimal (0.5 %), but clay content increases from soil A (5 %) to soil C (30 %). Soil A has the maximum sand content and is considered as a sandy soil while soil C is a clayey soil. The same pattern applies for moderately organic soils (7.75 % of peat). The clay content increases from soil D to soil F while the sand content decreases. Soil E is the central point of the experimental space; its composition is the average of all soils. Soils G, H, and I are highly organic (15 % peat content) with an increasing kaolinite content and a decreasing sand content from soil G to soil I.

**Table 3.2** Composition of synthetic soils (wt %)

Soil type	Peat	Kaolinite	Sand	Silt
Soil A	0.5	5	69.5	25
Soil B	0.5	17.5	57	25
Soil C	0.5	30	44.5	25
Soil D	7.75	5	62.25	25
Soil E	7.75	17.5	49.75	25
Soil F	7.75	30	37.25	25
Soil G	15	5	55	25
Soil H	15	17.5	42.5	25
Soil I	15	30	30	25

### 3.6.2 Soil physicochemical properties

The physicochemical characteristics of the soils are shown in Table 3.3.

**Table 3.3** Physicochemical characteristics of the synthetic non-contaminated soils

Soil type	Initial pH <sup>a</sup>	Specific surface area	CEC <sup>b</sup>	Buffer capacity	Volatile solids <sup>a</sup>	Background level of		
		$m^2/g$	$meq/100\ g$	$cmol\ H^+/kg$	wt %	Cr	Cu	As <sup>c</sup>
Soil A	$5.8 \pm 0.1$	1.8	4.7	0.7	$1.3 \pm 0.1$	19.4	31.2	ND
Soil B	$5.6 \pm 0.1$	5.8	8.3	0.8	$2.8 \pm 0.1$	24.7	27.6	ND
Soil C	$5.4 \pm 0.2$	9.6	12.0	0.9	$4.2 \pm 0.1$	35.6	32.8	ND
Soil D	$4.6 \pm 0.2$	1.5	21.6	1.1	$8.1 \pm 0.1$	16.7	25.9	ND
Soil E	$4.4 \pm 0.2$	4.2	24.1	1.5	$9.5 \pm 0.4$	25.2	24.3	ND
Soil F	$4.5 \pm 0.2$	7.7	25.0	1.7	$10.8 \pm 0.2$	28.4	26.0	ND
Soil G	$4.3 \pm 0.1$	1.2	37.8	1.6	$15.1 \pm 0.5$	18.3	27.3	ND
Soil H	$4.2 \pm 0.1$	3.6	38.4	1.9	$16.6 \pm 0.1$	28.0	23.5	ND
Soil I	$4.2 \pm 0.1$	6.9	42.0	2.3	$18.6 \pm 0.7$	25.4	26.6	ND

<sup>a</sup> : mean values and standard deviations are calculated from three different determinations

<sup>b</sup> : mean values are calculated from two different determinations

<sup>c</sup> : ND: not detected (< 4 mg/kg)

The initial pH of the soils was slightly acidic. It mainly varied as a function of peat content. In fact, the pH of sand and silt is neutral, while the pH of kaolinite ( $5.3 \pm 0.1$ ) and peat ( $4.1 \pm 0.1$ ) is acidic. Consequently, the initial pH of mineral soils (A, B, C) was near the required value, while the pH of moderately organic and highly organic soils was lower than 5.5 prior to its adjustment. As seen in Table 3.3, the total specific surface area (SSA) of the soils depends largely on the amount of kaolinite. SSA increases with clay content, the clayey soils (30 % kaolinite) C, F, and I having the greatest values. In

this study, kaolinite has the greatest SSA ( $26,5 \text{ m}^2/\text{g}$ ), followed by silt ( $3,5 \text{ m}^2/\text{g}$ ), peat ( $1,7 \text{ m}^2/\text{g}$ ) and sand ( $0,8 \text{ m}^2/\text{g}$ ). At the same proportion of clay content, SSA appears to slightly decrease with the increase in organic matter content. Petersen *et al.* (1996) found that the SSA was highly correlated to the clay-size fraction of soil and negatively correlated to the soil organic matter content.

Generally, the cation exchange capacity (CEC) of any soil is considered to arise principally from the organic matter and clay fractions. This is because the most negative charges responsible for the CEC originate from the dissociation of carboxyl groups in organic matter molecules and both permanent and variable charges on clay minerals. In this study, peat has the greatest CEC ( $232 \text{ meq}/100\text{g}$ ), followed by kaolinite ( $38 \text{ meq}/100\text{g}$ ). As expected, silt and sand have a very small CEC (less than  $2 \text{ meq}/100\text{g}$ ). Peat contribution to the CEC is much more important than kaolinite's. Compared to other clay minerals, kaolinite is known to have a relatively low CEC (and a low SSA) because very little isomorphous substitution has occurred (Alloway, 1990). Hence, the highly organic synthetic soils (G, H, I) have the highest CEC (from 37.8 to  $42,0 \text{ meq}/100\text{g}$ ). It is possible to observe the small contribution of clay content to the CEC in mineral soils.

Buffer capacity gives an indication of the soil's capacity to resist changes in pH. The results show that peat buffer capacity was  $9,5 \text{ cmol H}^+/\text{kg}$ , while much lower values characterized kaolinite, silt and sand ( $1,2$ ,  $0,5$  and  $0,4 \text{ cmol H}^+/\text{kg}$  respectively). Therefore, the highly organic synthetic soils (G, H, I) had the highest buffer capacity. The buffer capacity of peat is significant, because of its important CEC. As shown in Table 3.3 (by comparing soils A, B, C and soils C, F, I), kaolinite contribution to the soil buffer capacity is less important than peat contribution.

Total volatile solids of the soil components were  $96 \pm 0.5$  % for peat,  $12 \pm 0.7$  % for kaolinite and  $< 0.5$  % for sand and silt. Consequently, total volatile solids of the nine synthetic soils were primarily correlated to peat content and to a lesser extent to kaolinite content. Total volatile solids (wt %) of mineral soils range from  $1.3 \pm 0.1$  to  $4.2 \pm 0.1$  % whereas they range from  $15.1 \pm 0.5$  to  $18.6 \pm 0.7$  % for highly organic soils. As expected, metal background levels of the nine synthetic soils are very low: average Cr concentration is  $24.6 \pm 6.3$  mg/kg, while average Cu concentration is  $27.2 \pm 3.0$  mg/kg. Arsenic is not detectable.

### **3.6.3 Characterization of contaminated synthetic soils**

As mentioned in the Materials and Methods section, synthetic soil characteristics were checked after contamination with CCA. CEC, buffer capacity, and total volatile solids were very similar to the initial values and the average pH of the nine contaminated soils was almost unchanged (from  $5.5 \pm 0.1$  prior to contamination to  $5.5 \pm 0.3$  after contamination).

### **3.6.4 Total metal content of contaminated soils**

The Cu, Cr and As concentrations retained in the soils following the contamination procedure (605 mg of Cu, 984 mg of Cr, and 984 mg of As were added per kg of dry soil) are shown in Tables 3.4, 3.5 and 3.6. The small standard deviations obtained show the good reproducibility of the contamination procedure and highlight the homogeneity of the soils.

Table 3.4 indicates that total Cu concentrations in the contaminated soils vary from  $283 \pm 21$  to  $585 \pm 21$  mg/kg (47 to 97 % of retention). Cu retention in soils increases strongly as the organic matter content increases. Its sorption behavior is also correlated to the increase of CEC (Table 3.3). This is not surprising since Cu is mainly retained in soils through ion exchange and has a strong affinity for humic compounds. In mineral soils (A, B, C), copper retention increases with the increase in kaolinite content.

However, in moderately (D, E, F) and highly organic soils (G, H, I) with a much higher organic matter content (total volatile solids > 8 %), the influence of kaolinite content and of CEC is not observable anymore.

**Table 3.4** Copper retention and partitioning in the CCA-contaminated soils

Soil type	Total Cu retained		Fraction 1 <i>Soluble and exchangeable</i>		Fraction 2 <i>Carbonates or specifically adsorbed</i>		Fraction 3 <i>Reducible Al and Fe oxides</i>		Fraction 4 <i>Oxidizable matter</i>		Fraction 5 <i>Residual</i>		Sum of fractions	Rec <sup>c</sup>
	mg/kg <sup>a</sup>	% <sup>b</sup>	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%
Soil A	283 ± 21	46.7	137.7	43.9	99.7	31.8	60.8	19.4	8.0	2.6	7.5	2.3	313.8	110
Soil B	379 ± 22	62.6	183.7	45.3	121.5	30.0	90.4	22.3	6.3	1.5	2.9	0.7	404.7	106
Soil C	391 ± 17	64.6	222.3	51.6	116.7	27.1	74.6	17.3	11.2	2.6	5.8	1.4	430.5	110
Soil D	568 ± 37	93.8	99.2	15.7	201.5	31.9	248.5	39.4	80.3	12.7	1.9	0.3	631.4	111
Soil E	568 ± 16	93.8	51.9	9.1	194.1	34.0	210.8	36.9	107.9	18.9	6.2	1.1	570.9	100
Soil F	562 ± 24	92.8	59.9	9.4	207.2	32.4	253.5	39.6	112.0	17.4	7.7	1.2	640.4	113
Soil G	585 ± 21	96.6	48.3	7.3	140.3	21.3	281.1	42.8	185.3	28.1	3.1	0.5	658.2	112
Soil H	572 ± 16	94.5	32.6	5.0	131.7	20.4	278.0	43.0	202.6	31.3	1.9	0.3	646.9	113
Soil I	579 ± 26	95.7	38.8	6.1	123.9	19.4	280.7	44.0	190.3	29.9	3.7	0.6	637.5	110

<sup>a</sup> : mean values and standard deviations are calculated from three different determinations

<sup>b</sup> : calculated as : (Total Cu / Cu added)\*100

<sup>c</sup> : calculated as : (Sum of fractions / Total Cu)\*100

Total Cr concentrations (Table 3.5) also show that there are considerable variations in the proportion of Cr retained depending on the soil type (from 19 to 86 %). Average Cr concentration in mineral soils is low and increases rapidly with the increase in organic matter content. As expected, kaolinite content does not increase the fraction of Cr retained. Korte *et al.* (1976) reported that clay content, CEC and SSA had no significant

influence on Cr(VI) retention. This is consistent with the results of a recent investigation on natural soils contaminated by CCA (Stilwell and Gorny, 1997). They found that chromium content was high in surface horizons, which coincides with high concentrations of organic matter, but rapidly decreased with depth (where clay and oxide fractions are present). The low chromium sorption in mineral soils can also be explained by the presence of arsenate present in the CCA solution. Khaodhiar *et al.* (2000) found that arsenate significantly decreased chromate adsorption on an iron oxide-coated sand due to competition for adsorption sites and electrostatic effects.

**Table 3.5 Chromium retention and partitioning in the CCA-contaminated soils**

Soil type	Total Cr retained		Fraction 1 <i>Soluble and exchangeable</i>		Fraction 2 <i>Carbonates or specifically adsorbed</i>		Fraction 3 <i>Reducible Al and Fe oxides</i>		Fraction 4 <i>Oxidizable matter</i>		Fraction 5 <i>Residual</i>		Sum of fractions		Rec <sup>c</sup>
	<i>mg/kg<sup>a</sup></i>	<i>%<sup>b</sup></i>	<i>mg/kg</i>	<i>%</i>	<i>mg/kg</i>	<i>%</i>	<i>mg/kg</i>	<i>%</i>	<i>mg/kg</i>	<i>%</i>	<i>mg/kg</i>	<i>%</i>	<i>mg/kg</i>	<i>%</i>	
Soil A	191 ± 21	19.4	54.3	18.8	39.0	13.5	160.1	55.4	20.2	7.0	15.4	5.3	289.1	151	
Soil B	216 ± 12	21.9	57.9	15.7	49.6	13.4	219.4	59.4	21.5	5.8	20.8	5.7	369.1	170	
Soil C	288 ± 102	29.2	60.6	18.3	46.9	14.2	165.5	50.0	25.9	7.8	32.0	9.7	331.1	115	
Soil D	638 ± 33	64.8	1.7	0.2	84.9	10.4	541.8	66.0	172.7	21.0	19.4	2.4	820.6	128	
Soil E	618 ± 63	62.8	3.1	0.5	76.7	11.9	373.0	58.0	162.1	25.2	28.0	4.4	643.0	104	
Soil F	562 ± 28	57.1	1.4	0.2	93.1	11.0	529.4	62.5	190.7	22.5	32.3	3.8	847.0	150	
Soil G	852 ± 47	86.5	1.1	0.1	113.3	14.0	410.1	50.8	259.4	32.2	21.0	2.6	805.1	94	
Soil H	725 ± 103	73.6	1.7	0.2	68.5	9.1	397.3	52.5	261.6	34.6	27.5	3.6	756.5	104	
Soil I	722 ± 71	73.2	1.6	0.2	55.7	7.9	360.5	51.0	260.9	36.9	28.8	4.0	707.5	98	

<sup>a</sup> : mean values and standard deviations are calculated from three different determinations



<sup>b</sup> : calculated as : (Total Cr / Cr added)\*100

<sup>c</sup> : calculated as (Sum of fractions / Total Cr)\*100

Table 3.6 shows that arsenic retention behavior is quite different. Total As concentrations are similar in mineral and organic soils (from  $700 \pm 38$  to  $795 \pm 29$  mg/kg). The retained proportion is high (from 71 to 81 %) in all soils. This is probably because the contamination was performed in very favorable conditions for arsenate retention in soils (slightly acidic pH (5.5), presence of organic matter and of kaolinite) (Masscheleyn *et al.*, 1991; Lin and Puls, 2000). Lund and Fobian (1991) found that As was retained by organic matter and Fe, Al and Mn oxides in industrial sites contaminated with CCA. Under the proportions tested in this experimental design, organic matter content (0.5-15 %), kaolinite content (5-30 %) and consequently sand content did not influence As sorption in soils. The constant pH and the oxido-reduction potential were probably the key chemical parameters influencing As sorption.

**Table 3.6 Arsenic retention and speciation in the CCA-contaminated soils**

Soil type	Total As retained		Total As <sup>c</sup>	As (V)	As (III) calculated	As (III) back-wash	As (V)	As (III) calculated	As (III) back-wash	Mass balance <sup>d</sup>
	mg/kg <sup>a</sup>	% <sup>b</sup>	mg/kg				%			%
Soil A	700 ± 38	71.1	720	684	36	34	95	5	4.7	100
Soil B	721 ± 50	73.2	698	634	64	94	90.8	9.2	13.4	104
Soil C	736 ± 33	74.7	751	678	73	39	90.3	9.7	5.2	95
Soil D	723 ± 47	73.4	733	539	194	144	73.5	26.5	19.6	93
Soil E	795 ± 29	80.7	781	637	144	118	81.5	18.5	15.1	97
Soil F	706 ± 8	71.7	710	510	200	192	71.8	28.2	27.0	99
Soil G	765 ± 40	77.7	742	534	208	200	71.9	28.1	26.9	99
Soil H	735 ± 7	74.6	734	528	206	235	71.9	28.1	32.0	104
Soil I	712 ± 11	72.3	718	493	225	174	68.7	31.4	24.2	93

<sup>a</sup> : mean values and standard deviations are calculated from three different determinations

<sup>b</sup> : calculated as : (Total As / As added)\*100

<sup>c</sup> : mean values determined from two different determinations on arsenic extracts used for arsenic extraction

<sup>d</sup> : calculated as :  $(\text{As(V)} + \text{As(III) back-wash}) / \text{Total As} \times 100$

### **3.6.5 Heavy metal partitioning in the CCA contaminated soils**

The results of the sequential extraction procedures for Cu and Cr are presented in Tables 3.4 and 3.5. The values represent the average of extractions performed on duplicate samples. The average difference percentage between duplicates for the 9 soils (considering all fractions) is  $9.3 \pm 4.6$  for Cu and  $7.4 \pm 2.8$  for Cr showing the excellent reproducibility of the experiment. Moreover, the recovery of the SEP [(sum of all fractions/total metal concentration)  $\times 100$  %] is very satisfactory especially for Cu. Recovery is in the range of 100-113 % for Cu (with an average value of 109 %) and of 94-170 % for Cr (with an average value of 124 %).

As the results show, there are considerable variations in the proportions of Cr and Cu in the various fractions. The metal partitioning of mineral soils is very different from the one portrayed by moderately and highly organic soils. The only similarity is the metal proportion found in the residual fraction (F5). In all soils, regardless of their composition and physicochemical characteristics, Cu and Cr proportions found in F5 are very low. This was expected because the soils were artificially contaminated, and metals found in this fraction are considered to be bound within the lattice of minerals. Moreover, the low metal concentrations found in this fraction are close to the background levels of the non-contaminated soils (Table 3.3).

In mineral soils, very high levels of Cu (43.9 to 51.6 %) are extracted with magnesium chloride suggesting that Cu is predominantly in a soluble or an exchangeable form in these soils (Table 3.4). The Cu proportion found in F1 increases with the increase in kaolinite content and the increase in CEC (soils A to C). Logically, very low levels of Cu are bound to oxidizable matter in mineral soils. Even though the CEC of organic

soils is higher than the CEC of mineral soils (37.8-42 meq/100g compared to 4.7-12 meq/100g), the levels of Cu found in a soluble or exchangeable form in highly organic soils are very low whereas the levels of Cu bound to organic matter are much higher. This suggests that 1) suitable reactive groups (hydroxyl, carboxyl) for the formation of complexes with Cu are available on the humic compounds of peat and 2) Cu is preferentially retained on organic matter by complexation rather than by ion exchange. Wu *et al.* (1999), who recently investigated sorption of Cu on various clay and clay-organic matter fractions obtained from soils, also found that Cu was preferentially retained on organic matter. Table 3.4 indicates that the remaining Cu is mainly partitioned between F2 and F3. The level of Cu found in F2 (specifically adsorbed) is relatively constant ( $28 \pm 6$  %) whereas the level found in a reducible form or bound to Al or Fe oxides (Mn oxides were not present) increases (from 17.3 to 44 %) with the increase in organic matter content of contaminated soils.

Chromium partitioning (Table 3.5) is globally similar to copper's (especially regarding the influence of organic matter content) but presents some differences. First of all, the level of Cr found in a reducible form (F3) in the nine contaminated soils is relatively high and constant ( $56 \pm 6$  %) suggesting that one half of the chromium retained in the soils kept its original oxidation state (hexavalent). Hence, if reducing conditions are encountered in CCA-contaminated soils, and if Cr partitioning in naturally contaminated soils is similar to the one found in artificially contaminated soils, a mobilization of Cr could occur. As for Cu, the level of Cr found in F2 (specifically adsorbed) is relatively constant ( $12 \pm 2$  %) but is lower. As the peat content increases, the level of Cr strongly bound to oxidizable matter (F4) increases whereas the level of Cr in the soluble or exchangeable form (F1) dramatically decreases. Actually, as soon as the peat content reaches 7.75 % (soils D to I), the proportion of Cr extractable with magnesium chloride represents less than 1 % of total chromium and this regardless of the kaolinite content of the contaminated soils. Likewise, studying the fractionation of heavy metals in sandy

and loessial soils, Han and Banin (1999) found that after its addition to the soil, Cr was mostly bound to the organic matter fraction.

In summary, in moderately and highly organic soils, Cr and Cu are present in less mobile and less available forms for soil organisms and plants, the soluble and exchangeable metals (labile fraction) being usually considered as the most hazardous (Gupta *et al.*, 1996; Maiz *et al.*, 2000). On the other hand, in mineral soils, 47 % of Cu and 18 % of Cr are found in an easily leachable and bioavailable form (F1) that present a potential risk. Globally, Cu is more mobile than Cr.

### **3.6.6 Arsenic speciation in the CCA-contaminated soils**

As previously discussed, total As concentrations in all contaminated soils are similar. However, Table 3.6 also reveals that this element is present in two species, As(V) and As(III) in all soils. Arsenic is principally pentavalent in a proportion varying from 68.7 to 95 % depending on soils. The greatest proportion of As (V) is found in mineral soils (A, B, C), with an average value of 92 % but As(V) proportion decreases as the organic matter content of soils increases. In fact, average As(III) proportion in highly organic soils becomes significant with an average value of 29 %. Arsenic was introduced in soils as pentavalent arsenic ( $\text{As}_2\text{O}_5$ ) in the wood preservative, but certain conditions were favorable and allowed its reduction to trivalent arsenic.

Arsenic (III) was calculated by the difference between the results for total arsenic and arsenic (V). In this study, a backwash extraction was performed in order to validate the calculated As(III) proportion. As shown in Table 3.6, the difference between the calculated As(III) proportion and the one obtained following the backwash is generally low, varying from 1 to 7 %. Moreover, the mass balance varies between 93 and 104 %. Thus, it can be concluded that this modified method used for the determination of arsenic speciation is reliable and effective.

It is generally recognized that arsenate is the major species present in oxidized acidic environment, while in reducing and alkaline conditions, arsenite becomes significant (Sadiq *et al.*, 1983; Masscheleyn *et al.*, 1991; Peters *et al.*, 1996). In this study performed with artificially contaminated soils, arsenite was found in significant proportions. In the case of field soils, several authors also found As (III) in large proportions in conditions theoretically favorable to the presence of As (V). In oxidized (200-500 mV) and acidic conditions (pH 5), Masscheleyn *et al.* (1991) found that the major part (65 – 98 %) of arsenic in soil solution was present as As (V) while the remaining part was As(III). In acidic soils (average pH of 5.3) contaminated by mine tailings, Howell *et al.* (1994) found that arsenite was present in a large proportion in aerobic soils (up to 45 % of total arsenic) and it was the major species in anaerobic soils (79 % of total arsenic). Finally, speciation of arsenic investigated by Ng *et al.* (1998) on arsenical pesticide contaminated soils showed that trivalent arsenic components were 0.32 – 56 % in nine composite samples of surface and subsurface soils.

Some reduction of arsenate to arsenite took place in the nine CCA contaminated soils. Generally, the precise mechanisms controlling the reduction in soils are poorly understood. According to Howell *et al.* (1994), the reduction of As (V) to As(III) is predominantly chemically controlled in both aerobic and anaerobic soils. Yet, Pongratz (1998) and McGeehan and Naylor (1994) report that this reduction can occur as a result of biotic processes. In our study, the concentration of As (III) is very low in mineral soils and increases notably in organic soils. Organic matter could have provided suitable conditions for As(V) reduction. It could also have provided an energy source for micro-organisms possibly involved in redox transformations (Gao and Burau, 1997).

### 3.7 Conclusions

In this study, results have shown that soil composition and physicochemical characteristics strongly influenced retention and partitioning of Cu and Cr in CCA-contaminated synthetic soils. As speciation was also significantly influenced. The following conclusions were drawn:

- The developed preparation and contamination protocols of the synthetic soils allowed a very good homogeneity of the CCA-contaminated soils as shown by the reproducibility of all the experimental work performed.
- The physicochemical characterization of the soils showed that organic matter had a strong influence on CEC, on buffer capacity and on Cu and Cr retention. The SSA of the soils largely depended on the amount of kaolinite but clay contribution to the CEC was very small.
- Total Cu and Cr concentrations retained in the nine contaminated soils varied considerably depending on the soil type. Average metal retention in mineral soils was low but increased dramatically in highly organic soils. Cu sorption slightly increased with the kaolinite content but this was not true for Cr. In moderately and highly organic soils, the influence of kaolinite content and of CEC on metal sorption was no longer observable.
- Arsenic retention behavior was different from copper's and chromium's. Both organic and mineral soils demonstrated a very high sorption of As.
- Even though the CEC of organic soils was higher than the CEC of mineral soils, the levels of Cu and Cr found in a soluble or exchangeable form in highly organic soils were very low whereas the levels strongly bound to organic matter were much higher. This suggests that Cu was retained on organic matter by complexation rather than by ion exchange. However, the labile fraction was higher in mineral soils, thus presenting a potential risk. Furthermore, the level of Cr found in a reducible form (potentially mobile under strong reducing conditions) in the nine soils was relatively high and constant. In short, metals present in organic soils contaminated with CCA

were less mobile and less bioavailable than metals present in mineral soils. Globally, Cu was more mobile than Cr.

- The modified method used for selective determination of mineral As species in CCA-contaminated soils was found to be quantitative and reliable. Satisfactory results were obtained, revealing that the arsenic present was principally in the pentavalent state. Nevertheless, in moderately and highly organic soils, arsenite was found in significant proportions. Arsenic was introduced in soils as pentavalent arsenic ( $\text{As}_2\text{O}_5$ ) in the CCA solution, indicating that some reduction of arsenate to arsenite occurred in the synthetic CCA-contaminated soils.

In order to confirm the likely uptake of the various metal species by organisms and plants, bioassays were also performed on the CCA-contaminated soils using earthworm (*Eisenia foetida*) and barley (*Hordeum vulgare*). These results will be published in the near future.

### 3.8 Acknowledgements

The authors acknowledge the financial support of the Chair partners: Alcan, Bell Canada, Canadian Pacific Railway, Cambior, Centre d'Expertise en Analyse Environnementale du Québec, Gaz de France/Électricité de France, Hydro-Québec, Ministère des Affaires Municipales et de la Métropole, Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC), Petro-Canada, Solvay, Total Fina ELF, and Ville de Montréal.

The authors also wish to acknowledge Prof. Bernard Clément from the Department of Mathematics and Industrial Engineering, École Polytechnique de Montréal (Canada) for his collaboration.

Thanks are also due to M. Leduc, S. Estrela and J.P. Bertrand for their assistance in the laboratory.

## CHAPITRE 4

### INFLUENCE DE LA COMPOSITION DU SOL ET DE LA SPÉCIATION DES MÉTAUX SUR LA TOXICITÉ DES SOLS CONTAMINÉS PAR DU CCA

---

Le chapitre 4, qui fera l'objet d'un second article scientifique, présente les expériences réalisées afin d'évaluer la toxicité des neuf sols synthétiques contaminés par de l'arséniate de cuivre chromaté (CCA) en utilisant deux organismes cible, le ver de terre *Eisenia foetida* et l'orge *Hordeum vulgare*.

La première section du chapitre est une introduction sur la problématique de la toxicité des sols contaminés par du CCA sur des organismes habitant le sol. Le but de cette partie est de survoler les principales idées retenues des recherches antérieures et de justifier la démarche entreprise. La deuxième section de ce chapitre décrit la méthodologie suivie pour évaluer la capacité de rétention d'eau et la toxicité des sols contaminés et non-contaminés. Une dernière section présente les résultats et la discussion. Cette partie est structurée en trois sous-sections: la caractérisation préliminaire des sols contaminés et non-contaminés, la détermination de la CL50 et de la CI50 du sol centroïde pour les organismes testés et finalement les résultats des tests de toxicité obtenus sur tous les sols contaminés par du CCA. Les conclusions propres à cette partie du travail, ainsi que les conclusions générales sont présentées au chapitre 5.

Afin d'alléger le manuscrit, les informations concernant la composition des sols, leurs caractéristiques physico-chimiques et la spéciation des métaux ne seront pas répétées dans ce chapitre bien qu'elles seront intégrées au second article.



#### 4.1 Introduction

Une attention particulière a été accordée à la toxicité de la solution de CCA sur les organismes marins (Weis et Weis, 1996, 1999), mais peu d'études ont été réalisées sur la toxicité de ce contaminant dans le sol. L'utilisation exhaustive du CCA, la lixiviation ou les accidents survenus dans les centres de traitement ont généré une problématique environnementale partout dans le monde (Armishaw *et al.*, 1994; Yeates *et al.*, 1994; Andersen *et al.*, 1996; Cooper *et al.*, 1997).

Les critères sur la qualité des sols établis par les agences de protection des sols américaines et européennes sont basés sur l'évaluation de la concentration totale d'un contaminant dans le sol. Ce paramètre donne des informations concernant le possible enrichissement du sol avec des contaminants, mais généralement et pour la plupart des éléments, ce n'est pas un critère suffisant pour estimer leur effet biologique.

De nouvelles approches sur l'évaluation du danger des sols contaminés ont été proposées (Debus et Hund, 1997; Peijnenburg *et al.*, 1997). Ainsi, la combinaison des analyses chimiques avec les tests de toxicité permet d'évaluer plus précisément les effets d'un contaminant dans le sol. Cette démarche a rapidement eu des applications dans le contrôle des procédés de traitement des sites contaminés (Chang *et al.* 1997; Meier *et al.*, 1997; Dorn *et al.*, 1998). Les plantes, les vers de terre et les microorganismes ont souvent été utilisés pour les tests de toxicité.

Les métaux sont présents dans plusieurs compartiments du sol. La composition et les propriétés physico-chimiques des sols affectent cette distribution. De plus, comme on l'a vu à la section 2.5, la biodisponibilité environnementale est fonction de l'espèce étudiée.

Plusieurs techniques ont été proposées dans la littérature pour évaluer la distribution des métaux dans le sol et déterminer la fraction biodisponible. La plus connue des extractions multiples est l'extraction séquentielle en cinq fractions (soluble et

échangeable, carbonates, oxydes et hydroxydes de Fe, d'Al et de Mn, matière organique et résiduelle), développée par Tessier *et al.* (1979a). Malgré le fait qu'au cours des années cette technique a été critiquée, elle permet une estimation réaliste de la potentielle mobilité des métaux dans le sol (voir section 2.4.1).

Même si les auteurs ne se mettent pas d'accord sur la description des fractions dans lesquelles le métal peut se retrouver, un consensus est établi. Ainsi, tous sont d'accord sur le fait que la fraction soluble et échangeable représente la fraction la plus labile, la plus mobile et donc, la plus disponible pour les organismes du sol (Kabata-Pendias et Pendias, 1992; Gupta *et al.*, 1996; Peinjenburg *et al.*, 1997; Maiz *et al.*, 2000).

À notre connaissance, aucune méthode d'extraction séquentielle, que ce soit celle développée par Tessier *et al.* (1979a), ou des modifications de celle-ci, n'a été appliquée sur des sols contaminés par du CCA. Cependant, des études de biodisponibilité utilisant des organismes biologiques et d'évaluation de risque ont été réalisées sur le Cu et le Cr dans le sol. Les organismes utilisés étaient les plantes (l'orge, le blé, le maïs, etc.) et les organismes du sol (les bactéries, les vers de terre) (Chlopecka, 1993; Zhang *et al.*, 1998; Manz *et al.*, 1999; Ramos *et al.*, 1999). Ces études ont essayé de corréler la concentration en métal présent dans la fraction soluble et échangeable avec la concentration en métal dans différentes parties de l'organisme.

Il est reconnu que la composition et les propriétés physico-chimiques du sol ont une influence majeure sur le comportement des métaux dans le sol. Diverses études ont été réalisées pour déterminer la mobilité des métaux dans le sol et évaluer leur toxicité. Des approches nouvelles ont été tentées pour une meilleure évaluation du risque associé à la présence des contaminants dans le sol, en combinant les analyses chimiques avec les essais écotoxicologiques. Des résultats d'extractions sélectives ont été corrélés avec le contenu en métaux des différents organismes, mais, à notre connaissance, aucune étude n'a pris en considération les effets toxiques (par exemple, la mortalité d'un organisme

ou la germination et la croissance d'une plante) en fonction des résultats d'extraction séquentielle. Or, la concentration de métal dans l'organisme ne donne qu'une indication du taux de contamination (ou d'accumulation), sans permettre d'évaluer les effets toxiques (létales ou sous-létales) qu'elle peut avoir sur l'organisme étudié. De plus, l'influence des types de sol sur les résultats des tests mentionnés ci-dessus n'a pas été étudiée de façon systématique.

En conséquence, l'objectif de cette partie de l'étude est de déterminer l'influence de la composition des sols et de leurs propriétés sur la toxicité des sols contaminés par du CCA. La toxicité des sols synthétiques a été évaluée sur différents organismes (le ver de terre *Eisenia foetida* et l'orge *Hordeum vulgare*). La distribution des métaux dans différents compartiments du sol en fonction de leur composition a été estimée par une méthode d'extraction séquentielle. Les résultats des tests de toxicité ont été interprétés en tenant compte des résultats des extractions séquentielles.

#### **4.2 Matériel et méthodes**

La toxicité des sols synthétiques contaminés par du CCA a été évaluée par le Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec (CEAEQ). Des organismes de deux niveaux trophiques ont été utilisés (le ver de terre *E. foetida* et l'orge *H. vulgare*).

Les méthodes utilisées pour évaluer la toxicité sur ces organismes ont subi certaines modifications. L'utilisation du sol standard a été le point majeur. Ainsi, le sol artificiel recommandé par les méthodes standard a été utilisé seulement comme sol standard pour le suivi et le contrôle de la qualité de la méthode. Ce sol a été largement utilisé dans le passé comme sol standard et donne une bonne idée de la toxicité potentielle associée à la contamination. Le principal inconvénient est que les informations obtenues sont limitées, parce qu'elles ne sont applicables qu'aux conditions physico-chimiques dans lesquelles elles ont été obtenues. Dans le cadre de ce projet, chaque sol synthétique non-contaminé a été utilisé comme sol de référence pour son équivalent contaminé par du

CCA. Ainsi, on pouvait vérifier si la composition des sols non-contaminés avait des effets négatifs sur la réponse des organismes testés. De plus, les problèmes associés à l'utilisation des sols artificiels standards étaient éliminés.

La toxicité des sols contaminés pour le ver de terre *E. foetida* a été réalisée selon la méthode recommandée par l'EPA (U.S. EPA, 1989). En ce qui concerne l'orge *H. vulgare*, une méthode développée par le CEAEQ (2000), basée sur la méthode recommandée par l'ASTM (1994), a été utilisée.

Dans le cadre du projet, à cause de l'absence de données sur la toxicité des sols contaminés par le CCA sur les organismes choisis, des essais préliminaires ont été réalisés. La CL50 et la CI50 pour le ver de terre et pour l'orge ont été déterminées en laboratoire en se basant sur des données trouvées dans la littérature (Yeates *et al.*, 1994). Ces essais étant laborieux et coûteux, ils ont été effectués uniquement sur le sol E (le centroïde). Si la concentration testée pour le sol E s'avère toxique, il est fort probable qu'elle sera plus ou moins toxique pour les autres sols, en fonction de leur composition et propriétés physico-chimiques.

#### **4.2.1 Caractérisation préliminaire : capacité de rétention d'eau**

Les capacités de rétention d'eau des sols contaminés et des sols de référence ont été évaluées par le CEAEQ afin de pouvoir hydrater les sols soumis à des tests écotoxicologiques. Pour mesurer le pH, un rapport sol : solution = 1:10 a été utilisé.

La capacité de rétention d'eau du sol a été mesurée en plaçant 10 g de sol dans un tube de centrifugation de 50 ml. Un volume de 40 ml d'eau a été ajouté et le mélange a été agité pendant quelques secondes et ensuite centrifugé à 2000 rpm pendant 20 minutes. Le surplus d'eau a été extrait et l'échantillon humide a été pesé, puis séché pendant au moins 24 heures à 105 °C. La capacité maximale de rétention d'eau est calculée selon l'équation (1) :

$$\text{Capacité de rétention (\%)} = ((\text{poids humide} - \text{poids sec}) / \text{poids sec}) \times 100 \quad (1)$$

#### 4.2.2 Test standard avec le ver de terre *Eisenia foetida*

La méthodologie pour évaluer la toxicité des sols contaminés sur les vers de terre est la suivante: 200 g de sol hydraté à 85 % de sa capacité de rétention par de l'eau deionisée ont été placés dans un contenant de polypropylène de 500 ml. Dix vers de terre *E. foetida* adultes avec clitelium (300 – 600 mg) ont été placés dans le récipient d'essai. Cinq réplicats ont été effectués pour chaque sol testé. Pour l'essai préliminaire sur le sol E seulement trois réplicats ont été utilisés. L'ensemble des récipients a été ensuite placé dans une chambre environnementale à température contrôlée ( $20 \pm 2$  °C), avec une photopériode journalière de 16 h (340 lux). La durée de l'essai est de 14 jours, avec une évaluation de la mortalité les 7<sup>ème</sup> et 14<sup>ème</sup> jours. Les vers de terre ont été considérés comme morts s'ils ne répondaient pas à des stimuli mécaniques doux appliqués à leur extrémité antérieure.

La composition et les propriétés physico-chimiques des sols synthétiques sont présentées dans le chapitre 3. La composition du sol artificiel standard est : 70 % de sable silice grade 70, 20 % de kaolinite, 10 % mousse de tourbe (*Sphagnum* peat moss). Le pH est ajusté avec du carbonate de calcium solide (entre 0,5 et 1 %).

#### 4.2.3 Test standard avec l'orge *Hordeum vulgare*

La différence entre la méthode développée par le CEAEQ (2000) par rapport à la méthode standard est de faire varier le nombre de grains par réplicat en multipliant ce dernier par un facteur de 5 (voir explication ci-dessous).

La méthodologie pour évaluer la toxicité des sols contaminés sur l'orge est la suivante: 15 g de sol hydraté à 85 % de sa capacité de rétention par l'eau deionisée ont été placés dans un contenant de polypropylène de 25 ml. Pour chaque réplicat, 5 graines d'orge (*H.*

*vulgate*) ont été placées dans 5 récipients d'essais différents. Cinq réplicats ont été effectués pour chaque type de sol testé. Pour l'essai préliminaire sur le sol E, seulement trois réplicats ont été utilisés. L'ensemble des récipients a été ensuite placé dans une chambre environnementale à température contrôlée ( $24 \pm 2$  °C), avec une photopériode journalière de 16 h ( $4300 \pm 10$  % lux). La durée de l'essai est de 7 jours.

Pour déterminer la CL50 et la CI50, le sol E, contaminé avec une concentration moyenne en métaux de 2500 mg/kg ( $902 \pm 90$  mg de chrome /kg,  $643 \pm 25$  mg de cuivre /kg et  $956 \pm 66$  mg d'arsenic /kg) a été testé. La concentration initiale en métaux ajoutée dans le sol a été de 2573 mg/kg (Cr : 984 mg/kg, Cu : 605 mg/kg et As 984 mg/kg respectivement). Le sol contaminé a été dilué avec le même sol non-contaminé afin de diminuer la concentration de contaminant, mais sans modifier sa composition granulométrique. L'ajout d'un autre sol, comme le sol standard recommandé par U.S. EPA (1989) et ASTM (1994), aurait induit des biais dans l'évaluation de la réponse toxique du sol étudié. Ainsi, cinq concentrations ont été testées, soit 100 %, 75 % (3 parties sol contaminé et 1 partie sol non-contaminé), 50 % (2 parties sol contaminé + 2 parties sol non-contaminé), 25 % (1 partie sol contaminé + 3 parties sol non-contaminé) et 12,5 % p/p (0,5 parties sol contaminé + 3,5 parties sol non-contaminé). Le sol E non-contaminé a été utilisé comme sol de référence et un sol standard a été utilisé pour le suivi et le contrôle de la qualité de la méthode.

### 4.3 Résultats et discussion

#### 4.3.1 Caractérisation préliminaire

##### 4.3.1.1 Capacité de rétention d'eau

La capacité de rétention d'eau des sols synthétiques contaminés et non-contaminés est présentée au tableau 4.1.

**Tableau 4.1** Capacité de rétention d'eau des sols synthétiques contaminés et non-contaminés

Type de sol	Capacité de rétention d'eau (%)								
	Sol A	Sol B	Sol C	Sol D	Sol E	Sol F	Sol G	Sol H	Sol I
<b>Sol non-contaminé</b>	19,4	23,8	22,7	33,8	36,6	40,4	44,1	45,9	46,0
<b>Sol contaminé</b>	16,7	23,9	22,3	33,4	34,1	37,0	40,2	46,1	43,5

Cette caractéristique est influencée par la teneur en matière organique et en argile. La tourbe utilisée dans le cadre de ce projet a une capacité de rétention très élevée. Selon les spécifications du vendeur, elle peut retenir de l'eau de 10 à 15 fois son poids sec. Comparé à la tourbe, la kaolinite n'a pas une capacité de rétention du même ordre de grandeur, mais, quand même, elle n'est tout de même pas négligeable. Dans les sols avec la même teneur en matière organique, soit 0,5 %, 7,75 % ou 15 %, la capacité de rétention augmente avec la teneur en argile. Ainsi, elle est en moyenne 1,13 fois plus grande dans les sols non-contaminés avec une teneur en kaolinite de 30 % (C, F I) que dans les sols (A, D, G) avec une teneur faible (5 %).

Dans les sols avec la même teneur en argile, soit 5 %, 15 % et 30 %, la capacité de rétention augmente avec la teneur en matière organique et cette croissance est plus évidente. Ainsi, elle est en moyenne 2 fois plus grande dans les sols non-contaminés avec une teneur en matière organique de 15 % (G, H, I) que dans les sols (A, B, C) avec

une teneur faible (0,5 %). Pour certains sols contaminés, la capacité de rétention est légèrement différente comparativement aux sols correspondants non-contaminés.

#### **4.3.1.2 Toxicité des sols synthétiques non-contaminés**

Les sols non-contaminés n'ont pas d'effets toxiques sur le ver de terre et sur l'orge, soit pas de mortalité et pas d'inhibition de la germination et la croissance, respectivement. Une seule exception a été notée (le sol minéral B), où 22 % des vers ont affiché un comportement d'évitement, en se plaçant au-dessus du sol, sur le bord du récipient d'essai. Toutefois, aucune mortalité n'a été observée. Les sols non-contaminés n'induisent donc pas de biais dans les réponses toxiques des sols contaminés par du CCA.

#### **4.3.2 Détermination des CL50 et CI50 dans le sol E centroïde**

Dans le cas du ver de terre, le sol E contaminé n'est pas toxique et aucune mortalité n'a été observée pour toutes les concentrations testées. Une concentration de 2500 mg/kg en métaux dans le sol E a déterminé seulement un comportement d'évitement, soit 8 % des vers testés se sont déplacés. Finalement, la CL50 du CCA présent dans le sol E n'a pas pu être déterminée, puisque les concentrations testées étaient trop faibles. Même si cette concentration de CCA dans le sol E n'a pas eu d'effets sur le ver de terre, elle pourrait avoir des effets dans les autres sols. Une concentration supérieure n'a pas été testée puisqu'elle ne serait plus compatible avec celle éventuellement rencontrée dans des sols à la base de poteaux de bois traités.

Les résultats des tests préliminaires, réalisés sur l'orge pour déterminer la CI50 dans le sol E centroïde, sont présentés au tableau 4.2.



**Tableau 4.2 Inhibition de la germination et de la croissance de l'orge dans le sol E**

<b>Dilution du sol E (%)</b>	<b>Concentration réelle (calculé) mg/kg</b>	<b>% d'inhibition <sup>a</sup></b>				
		<b>Germination</b>	<b>Élongation des racines</b>	<b>Élongation du feuillage</b>	<b>Poids humide du feuillage</b>	<b>Poids sec du feuillage</b>
<b>100</b>	2500	20,0	98,1	75,6	74,6	71,4
<b>75</b>	1875	6,6	97,1	70,3	69,1	71,4
<b>50</b>	1250	6,6	94,8	65,7	67,3	71,4
<b>25</b>	625	0	78,0	43,8	43,6	42,9
<b>12,5</b>	312,5	0	37,3	26,0	14,6	14,3
<b>0</b>	0	6,6	-	-	-	-
<b>Sol standard</b>	0	6,6	-	-	-	-

a : les résultats sont la moyenne de 3 réplicats

- : non-calculé

Comparativement au ver de terre, l'orge est très sensible aux contaminants étudiés. Ainsi, toutes les concentrations testées ont eu certains effets sur l'orge. La germination n'a pas été affectée d'une manière significative. À la concentration maximale de 2500 mg/kg le pourcentage d'inhibition n'était que de 20 %.

L'élongation des racines est le paramètre le plus affecté. Le sol non-dilué a inhibé presque totalement la croissance des racines (98,1 %). Une dilution du sol de 50 % (concentration de 1250 mg métaux/kg) a permis de diminuer l'inhibition de 3,3 % seulement. La concentration minimale testée, soit 312,5 mg en métaux/kg, a eu une réduction beaucoup moins importante (37,3 %).

Les variations de réponse des autres paramètres d'évaluation sont similaires, mais moins affectées que l'élongation des racines. Le sol non-dilué a inhibé les trois autres paramètres d'environ 73,8 %. Une dilution de 50 % a diminué l'inhibition de seulement 5,7 %. Même la concentration minimale testée a eu une réduction moins importante que sur l'élongation des racines (en moyenne de 18,3 %).

Les dilutions du sol ont donné des réponses toxicologiques partielles, c'est-à-dire que la réponse est un pourcentage par rapport au témoin et non pas une réponse binaire telle que la mortalité (organisme mort ou vivant). Par la suite, les résultats ont été traités par interpolation linéaire, à l'aide d'un logiciel statistique ICp (Norberg-King, 1993) pour déterminer les CI 50 de chacun des paramètres évalués. L'intervalle de confiance est de 95 % pour tous les paramètres testés. Les résultats sont présentés dans le tableau 4.3.

**Tableau 4.3** CI50 du CCA sur l'orge dans le sol E centroïde

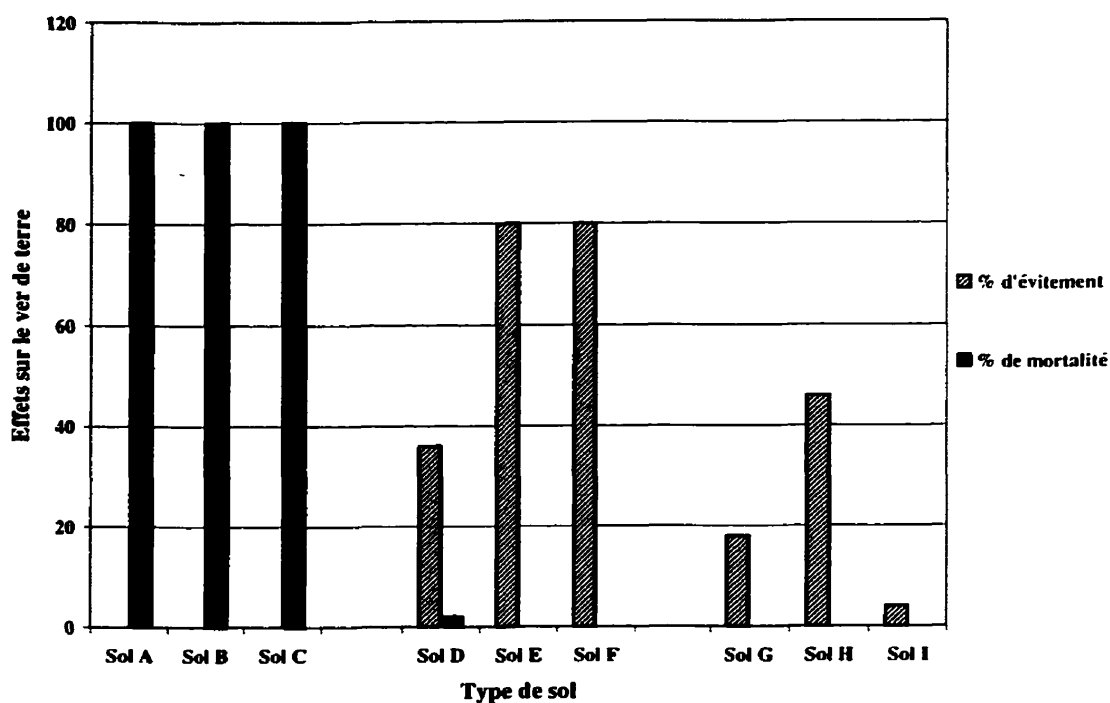
Paramètre	dilution	Concentration des métaux dans le sol (mg/kg)
CI50 élongation des racines (% , p/p)	16,4 (13,7 – 19,2)	410 (342,5 – 480)
CI50 élongation du feuillage (% , p/p)	32,1 (23,5 – 39,78)	802 (587,5 – 994,5)
CI50 poids humide du feuillage (% , p/p)	31,1 ( 22,8 – 41,2)	777 (570 – 1030)
CI50 poids sec du feuillage (% , p/p)	29,0 (22,2 – 37,4)	725 (555 – 935)

Selon les CI50, l'élongation des racines est le paramètre le plus affecté. La CI50 de l'élongation des racines de l'orge a lieu en présence d'une concentration moyenne de 410 mg métaux/kg. Les autres paramètres ont des CI50 très semblables, mais beaucoup plus élevées que la longueur des racines. La CI50 de ces paramètres se situe entre 725 et 802 mg/kg.

### 4.3.3 Toxicité des sols contaminés

#### 4.3.3.1 Résultats

Les résultats de la toxicité des sols synthétiques contaminés par du CCA sur la mortalité et l'évitement du ver de terre *E. foetida* sont présentés à la figure 4.1.



**Figure 4.1** Effets toxiques des sols synthétiques contaminés par du CCA sur le ver de terre *E. foetida*

Il y a une différence très importante des réponses toxiques entre les différents types de sols synthétiques contaminés par le CCA. Les sols minéraux (A, B et C) ne sont pas capables d'assurer la survie du ver de terre, car tous les organismes testés sont morts après deux semaines. Au contraire, les sols organiques n'ont entraîné aucune mortalité, mis à part le sol D, où seulement 2 % des vers sont morts. On peut donc conclure que la

toxicité des sols contaminés diminue avec l'augmentation du contenu en matière organique.

Les sols organiques contaminés par du CCA sont capables d'assurer la survie du ver de terre. Cependant, ces sols sont nuisibles pour les vers de terre, qui ont eu un comportement d'évitement, en se plaçant au-dessus du sol. Ce comportement s'atténue avec l'augmentation de la teneur en matière organique.

Les résultats de la toxicité des sols synthétiques contaminés par du CCA sur l'orge *H. vulgare* sont présentés au Tableau 4.4. Chaque mesure biologique (germination, élongation des racines, élongation du feuillage, poids humide du feuillage, poids sec du feuillage) prise pour les sols contaminés et les sols de référence est une moyenne des cinq réplicats. Les écarts-types des sols contaminés sont faibles (par exemple, pour le nombre de semences germées, il varie entre 0 et 0,7, alors que pour le poids sec (mg) du feuillage il varie entre 0,2 et 0,6). Le pourcentage d'inhibition est calculé par rapport au sol de référence. Afin de déterminer si les résultats des tests de toxicité sont significatifs ou non, pour un seuil de confiance de 95 %, le test t a été utilisé. Statistiquement, tous les résultats de tests de toxicité ont été significatifs, sauf pour la germination de l'orge dans le sol G. De plus, dans les cas où le % d'inhibition de la germination était positif ou nul, le test t n'a pas été appliqué.

**Tableau 4.4** Inhibition de la germination et de la croissance de l'orge dans les sols synthétiques contaminés par du CCA

Type de sol	% d'inhibition *				
	Germination	Élongation des racines	Élongation du feuillage	Poids humide du feuillage	Poids sec du feuillage
<b>Sol A</b>	+ 8,0 **	98,9	97,5	94,1	90,3
<b>Sol B</b>	16,0	97,1	99,7	98,8	92,4
<b>Sol C</b>	20,0	99,4	91,7	91,8	80,4
<b>Sol D</b>	0,0	98,3	77,6	82,8	78,3
<b>Sol E</b>	24,0	98,2	79,4	81,3	77,6
<b>Sol F</b>	0,0	90,3	90,3	90,6	84,7
<b>Sol G</b>	4,0 §	100,0	84,8	89,9	84,9
<b>Sol H</b>	0,0	98,4	88,1	92,4	89,3
<b>Sol I</b>	+ 4,0 **	99,2	87,7	91,1	87,0

\* : calculé par rapport au sol de référence

\*\* : stimulation

§ : non significatif

Contrairement au ver de terre *E. foetida*, l'orge est beaucoup plus sensible à la présence du CCA. Dans les sols minéraux le pourcentage d'inhibition de la germination a été assez élevé (16 et 20 %). Dans les sols organiques la germination n'a pas été inhibée (mis à part le sol E). La croissance de l'orge a été inhibée d'une façon très importante dans tous les sols (minéraux et organiques).

L'élongation des racines a été le paramètre le plus affecté dans tous les sols, avec une inhibition maximale dans le sol G. Les autres paramètres (sauf la germination) varient de 77,6 à 99,7 %.

#### 4.3.3.2 Discussion

Les concentrations totales en métaux dans les sols sont de faibles indicateurs du niveau de contamination et elles ne peuvent être utilisées pour évaluer les effets toxiques des contaminants présents dans le sol (Zhang *et al.*, 1998). Cette affirmation est applicable pour le présent ouvrage. Il est facilement observable que les sols organiques sont plus contaminés que les sols minéraux, mais ils ne sont pas toxiques pour le ver de terre. C'est-à-dire que les contaminants sont liés aux particules du sol et qu'ils ne sont pas disponibles pour l'organisme cible. Dans notre cas, la biodisponibilité des contaminants pour le ver de terre est beaucoup plus élevée dans les sols minéraux que les sols organiques.

La composition et les propriétés physico-chimiques déterminent la forme chimique, la mobilité, la biodisponibilité et donc la toxicité des contaminants. La distribution du Cr et du Cu dans les sols synthétiques a été évaluée en utilisant une technique d'extraction séquentielle. La spéciation de l'arsenic dans les neuf sols synthétiques a montré qu'il est présent sous deux formes chimiques (As(III) et As(V)). Les résultats de l'extraction séquentielle ont été présentés et discutés dans le chapitre 3.

La proportion d'As(III) est plus faible dans les sols minéraux et elle augmente dans les sols organiques. De plus, la proportion d'As(III) est semblable dans tous les sols organiques. Or, on a observé que les effets toxiques des sols sont fonction du contenu en matière organique. Ainsi, les sols organiques ne sont pas toxiques pour le ver de terre *E. foetida*. Il est donc, fort probable que la proportion d'As(III) n'est pas suffisamment disponible pour causer un effet toxique sur le ver et que seulement le chrome et le cuivre sont responsables de la toxicité.

Plusieurs études ont été réalisées pour déterminer quelles sont les fractions significativement corrélées avec la biodisponibilité. En utilisant une modification de la méthode de Tessier *et al.* (1979a), qui consiste à considérer la fraction soluble et

échangeable comme deux fractions distinctes, Xinde *et al.* (2000) ont analysé la biodisponibilité des éléments rares pour la luzerne. Par des analyses de régression multiple, ils ont trouvé que la fraction soluble, la fraction échangeable, la fraction liée aux carbonates et la fraction liée à la matière organique sont corrélées avec la disponibilité des métaux pour la luzerne, ce qui est en consensus avec d'autres auteurs (Xian, 1989; Banjoko et McGrath, 1991; Luo et Cristie, 1991; Sims et Kline, 1991; Xinde *et al.*, 2000). De plus, pour chaque métal pris individuellement, les fractions contributrices à la biodisponibilité ne sont pas similaires. Cependant, pour tous les métaux étudiés, la fraction échangeable est celle qui a la plus directe et la plus importante influence sur la biodisponibilité des métaux.

Les résultats des études rapportés au chapitre 2 (les sections 2.6.1.2 et 2.6.2.2) concernant les voies de contact entre l'organisme testé et le contaminant ont été déterminantes pour considérer seulement la fraction soluble et échangeable comme la fraction disponible pour les organismes étudiés.

Dans le cas des deux métaux la proportion moyenne présente dans la fraction soluble et échangeable est beaucoup plus élevée dans les sols minéraux (Cu : 46,9 % et Cr : 17,6 %) que dans les sols très organiques (Cu : 8,7 et Cr : 0,2 %) (tableau 4.5). Comme mentionné, le contenu en matière organique et la capacité d'échange cationique jouent un rôle principal dans la rétention des métaux lourds.

**Tableau 4.5** Distribution du cuivre et du chrome dans la fraction soluble et échangeable

Type de sol	Cu dans 5 fractions du sol	Fraction 1		Cr dans 5 fractions du sol	Fraction 1	
	mg/kg	mg/kg	%	mg/kg	mg/kg	%
<b>Sol A</b>	313,8	137,7	43,9	289,1	54,3	18,8
<b>Sol B</b>	404,7	183,7	45,3	369,1	57,9	15,7
<b>Sol C</b>	430,5	222,3	51,6	331,1	60,6	18,3
<b>Sol D</b>	631,4	99,2	15,7	820,6	1,7	0,2
<b>Sol E</b>	570,9	51,9	9,1	643,0	3,1	0,5
<b>Sol F</b>	640,4	59,9	9,4	847,0	1,4	0,2
<b>Sol G</b>	658,2	48,3	7,3	805,1	1,1	0,1
<b>Sol H</b>	646,9	32,6	5,0	756,5	1,7	0,2
<b>Sol I</b>	637,5	38,8	6,1	707,5	1,6	0,2

On peut observer qu'il y a un rapport direct entre les effets toxiques des sols contaminés par du CCA sur les vers de terre et le contenu en métaux présents dans la fraction soluble et échangeable des sols. Une concentration plus élevée en métaux dans la fraction 1 dans les sols minéraux (A, B, C), a déterminé une mortalité maximale des vers de terre. La mortalité a diminué à zéro dans les sols organiques, alors que la concentration en métaux dans la fraction soluble et échangeable a diminué aussi. Comparativement aux autres sols organiques avec le même contenu en matière organique (E et F), le sol D présente une mortalité de 2 %. Dans ce sol, la concentration en cuivre dans la fraction labile est presque deux fois plus élevée que dans les autres sols.

Dans le cas des sols organiques on a observé un comportement d'évitement des vers de terre qui a diminué avec la teneur en matière organique. Même si ce comportement a été



observé parallèlement aux tests de toxicité aiguë, il est un bon indicateur de la toxicité des sols. Yearlly *et al.* (1996) ont observé un comportement d'évitement des vers de terre *Eisenia foetida* dans des sols contaminés par du chlorure de potassium et par du chlorure d'ammonium à des concentrations plus faibles que les CL50 établies avec le test de toxicité aiguë. Ils considèrent que les tests d'évitement sont des paramètres d'évaluation de la toxicité des produits chimiques plus sensibles que les tests aigus.

Dans le cas de l'orge, notamment dans les sols minéraux, les métaux sont présents dans la fraction F1 quantité élevée et ce qui a déterminé l'inhibition même de la germination (de 16 à 20 %). Le sol E a eu une réponse assez élevée sur ce paramètre (20%), ce qui est surprenant, parce que les autres sols appartenant au même groupe (D et F) n'ont pas eu d'effets. Comparativement à la germination, la croissance a été inhibée significativement dans tous les sols.

La littérature (Kabata-Pendias et Pendias, 1992; Davis *et al.*, 1978) indique que les concentrations de Cr qui peuvent avoir des effets sur l'orge sont très faibles (entre 5 et 30 ppm). On peut observer que la proportion de Cr dans la fraction F1 est bien plus faible dans les sols organiques (entre 1,1 et 3,1 mg/kg) que celles indiquées par la littérature. Donc, le Cr n'est probablement pas responsable des effets toxiques des sols organiques sur la croissance de l'orge. Des faibles concentrations d'As (5-20 ppm) peuvent avoir des effets négatifs majeurs sur la croissance de l'orge. On peut conclure que les effets toxiques des sols organiques seraient dus principalement à la présence du Cu et de l'As.

La toxicité des sols contaminés au CCA est principalement liée à la composition et aux caractéristiques physico-chimiques du sol. La matière organique joue le rôle le plus important sur la biodisponibilité des métaux et donc sur leur toxicité. Les effets toxiques sur la germination de l'orge sont plus évidents dans les sols minéraux que dans les sols organiques. La toxicité des métaux diminue avec le contenu en matière organique. Ces

résultats sont en concordance avec ceux de Ma (1982) qui a trouvé que les effets des métaux (le cuivre, le chrome, le plomb, le zinc, etc.) sur les vers sont liés au type de sol. Les effets toxiques sont plus faibles dans les sols plus organiques. De plus, la capacité d'échange cationique est un facteur utile pour l'estimation de la capacité d'adsorption de cations et donc, pour la capacité des sols de retenir les métaux en diminuant la biodisponibilité. L'effet du contenu en matière organique sur la toxicité du Cu sur le ver *Octolasion cyaneum* a été évalué par le Streit et Jaggy (1983). Ils ont déterminé la CL50 sur trois types de sol avec un contenu en matière organique de 3,2, 14 et 43 %, respectivement. Le Cu se lie à la matière organique et devient moins biodisponible, ainsi la CL50 du Cu(II) pour les trois types de sols a augmenté: 180, 850 et 2500 ppm, respectivement. Spurgeon et Hopkin (1995) ont déterminé pour le ver *E. foetida* la CL50 du Cu dans un sol artificiel (836 mg Cu/kg sol) et dans un sol naturel avec un contenu en matière organique beaucoup plus élevé (2609 mg Cu/kg sol). La CL50 diminue significativement (110 mg/kg) quand le ver est exposé à un mélange de métaux dans le sol naturel (Cu, Cd, Pb et Zn) avec un contenu en matière organique plus élevé.

En ce qui concerne l'orge, sa croissance a été fortement inhibée parce que les concentrations des métaux testées (Cr, Cu et As) étaient très élevées. Les données trouvées dans la littérature indiquent des concentrations extrêmement faibles qui peuvent avoir des effets négatifs sur l'orge. Jiang et Singh (1994) ont observé que des faibles concentrations d'arsenic (As(III) et As(V)) (50 mg/kg) sont critiques pour la croissance de l'orge et que des concentrations plus élevées (250 mg/kg) ont une inhibition maximale. De plus ces effets sont plus évidents dans les sols sablonneux que dans les sols limoneux.

Kabata-Pendias et Pendias (1992) ont présenté la tolérance des certains métaux pour des plantes qui sont ni trop sensibles, ni extrêmement tolérantes. Les concentrations sont approximatives et peuvent varier en fonction des caractéristiques du sol, mais elles font une division claire entre la quantité suffisante et excessive des éléments traces dans les

plantes. Ainsi, les concentrations toxiques pour les plantes sont les suivantes: l'As 5 – 20, le Cr 5 – 30 et le Cu 20 – 100 ppm. Dans le cas du Cu, parce que c'est un élément nécessaire dans le métabolisme de la plante, une concentration de 5 à 30 ppm est considérée suffisante ou normale.

Pour évaluer l'accumulation des éléments toxiques dans des plantes, Davis *et al.* (1978) ont déterminé le *niveau critique supérieur* des différents métaux dans les racines et les tiges d'orge (*H. vulgare*). Le *niveau critique supérieur* d'un élément potentiellement toxique est la concentration minimale présente dans les tissus de la plante à laquelle le rendement est réduit. Ainsi, les niveaux critiques supérieurs sont : As 20, Cu 20 et Cr 10 ppm matériau sec.

Dans le cas de l'orge on n'a pas pu établir un lien clair entre la toxicité d'un sol et la concentration en métal dans la fraction soluble et échangeable, probablement à cause des concentrations testées beaucoup trop élevées.

## **CHAPITRE 5**

### **CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET RECOMMANDATIONS**

---

#### **5.1 Conclusions générales**

Le but de ce projet était de déterminer l'influence de la composition et des propriétés physico-chimiques des sols sur la spéciation et la toxicité du chrome, du cuivre et de l'arsenic présents dans les sols contaminés par de l'arséniate de cuivre chromaté (CCA).

L'étude s'est divisée en deux grandes parties: i) l'influence de la composition et des propriétés physico-chimiques des sols sur la rétention et la spéciation du Cr, du Cu et de l'As, ii) la relation entre la spéciation des contaminants et la toxicité des sols.

Les résultats ont montré que la composition et les caractéristiques physico-chimiques des sols influencent fortement la rétention, la distribution et la toxicité du Cr et du Cu présents dans des sols contaminés par du CCA. La spéciation de l'As est aussi influencée par la composition des sols.

La caractérisation des sols a montré que la matière organique a une influence importante sur la capacité d'échange cationique (CEC), la capacité tampon et sur la rétention du Cr et du Cu. Ainsi, la concentration des métaux lourds retenue dans les sols augmentait avec la teneur en matière organique des sols. Le comportement de l'As était très différent. Sa proportion était élevée dans tous les sols synthétiques contaminés.

Les résultats de l'extraction séquentielle étaient bien corrélés aux propriétés des sols. Ainsi, des proportions plus élevées de Cr et de Cu sont présentes dans la fraction soluble et échangeable (F1) dans les sols minéraux que dans des sols organiques. Dans les sols

minéraux la proportion de Cu dans F1 augmente avec le contenu en argile et donc avec la CEC, ce qui montre qu'il est lié par un mécanisme d'échange cationique. Dans les sols organiques, même s'ils ont une CEC plus élevée, la proportion de Cu dans F1 diminue, ce qui montre qu'il est préférentiellement lié à la matière organique par un mécanisme de complexation.

La méthode utilisée pour évaluer la spéciation de l'As a montré que cet élément se trouve principalement sous forme pentavalente. De plus, la proportion d'As trivalent augmente avec la teneur en matière organique. Une réduction chimique ou biologique de l'As (V) à l'As (III) a probablement eu lieu dans les sols contaminés puisque l'As est pentavalent dans la solution de CCA.

La toxicité des sols contaminés par les métaux (Cr, Cu et As) a été évaluée sur le ver de terre *E. foetida* et sur l'orge *H. vulgare*. Les résultats ont révélé que la toxicité est reliée à la répartition des métaux dans les différentes fractions.

Pour les organismes testés, la toxicité est plus élevée dans les sols minéraux que dans les sols organiques, même s'ils sont moins contaminés par du CCA. La toxicité, notamment pour le ver de terre, diminue avec l'augmentation du contenu en matière organique. La CEC a une importance sur la rétention des métaux et donc sur la biodisponibilité.

Les réponses toxiques des deux organismes testés sont différentes, ainsi, l'orge est plus sensible que le ver de terre. L'élongation des racines de l'orge a été le paramètre le plus affecté, alors que l'inhibition de la germination était très faible.

La toxicité des sols synthétiques pour le ver de terre *E. foetida* est très probablement liée à la présence du Cr et du Cu, plutôt qu'à la présence de l'As. La proportion d'As(III) présente dans les sols organiques n'est pas suffisante pour avoir un effet toxique sur le ver de terre. La toxicité des sols a pu être expliquée par les résultats de l'extraction

séquentielle des métaux lourds. Une proportion élevée de métaux dans la fraction soluble et échangeable des sols est liée directement à une toxicité aiguë

Dans le cas de l'orge *Hordeum vulgare*, les concentrations testées étaient trop élevées et donc, l'influence du type de sol n'a pas été très marquante. Dans les sols organiques, la toxicité des sols contaminés semble liée principalement à la présence du Cu et de l'As.

À cause de sa sensibilité réduite, le ver de terre est généralement moins recommandé pour les tests de toxicité en utilisant la mortalité comme paramètre d'évaluation. Cependant, dans le cadre de ce projet les résultats ont été très concluants.

## **5.2 Recommandations**

Les recommandations ci-après visent à proposer des suggestions pour la poursuite des travaux dans la voie ouverte par ce projet de recherche.

Le choix des composants des sols synthétiques a été fait à partir des données trouvées dans la littérature. En ce qui concerne l'argile, dans le cadre du présent ouvrage on a utilisé la kaolinite, qui a une surface spécifique et une capacité d'échange cationique (CEC) assez faible. Préparer des sols synthétiques en utilisant une argile avec une CEC beaucoup plus importante pourrait s'avérer une avenue de recherche intéressante.

Parmi les facteurs influençant la mobilité et la biodisponibilité des métaux dans le sol on retrouve: la teneur en matière organique, en argile, la capacité d'échange cationique et le pH. Dans le cadre de projet, l'influence des ces facteurs, sauf le pH, a été étudiée. Le pH a été gardé constant à 5,5. Il serait, donc, très intéressant de faire varier ce paramètre et de déterminer son influence.

L'activité biologique du sol peut influencer la forme chimique et la toxicité des métaux dans les sols, spécialement pour l'arsenic et pour le chrome. Une meilleure

compréhension de l'influence de l'activité microbienne sur la forme chimique et la toxicité des sols contaminés par du CCA apparaît donc nécessaire.

Le facteur temps est très important sur la rétention et la toxicité des contaminants dans le sol. Il est possible que les métaux présents dans le sol deviennent moins biodisponibles. Mais, à cause, par exemple, de la décomposition de la matière organique qui retient les métaux, il est aussi possible qu'ils deviennent plus biodisponibles. Il est donc recommandé de suivre l'évolution des réponses toxiques dans le temps.

Dans le cadre de ce projet, toutes les expériences ont été réalisées avec une solution commerciale de CCA, qui est un mélange de trois métaux afin de se rapprocher des conditions de contamination réelles. Afin de bien caractériser l'influence de la composition et des propriétés physico-chimiques sur le comportement des métaux (la mobilité, la forme chimique, la distribution, la toxicité) présents dans des sols contaminés par du CCA, il est recommandé de réaliser également des essais sur chaque métal pris individuellement (Cu, Cr et As) et en couple (Cu-Cr, Cu-As et Cr-As). Les résultats seront plus facilement compréhensibles, une fois que les interactions entre les métaux seront expliquées.

Pour des analyses plus approfondies, comme l'effet du synergisme sur la toxicité des métaux présents dans les sols contaminé par le CCA, il est recommandé d'utiliser des paramètres d'évaluation plus sensibles, comme la croissance, la reproduction du ver de terre, la présence des indicateurs de stress pour les plantes, etc.

La modélisation statistique est une autre approche intéressante à appliquer, puisque le plan expérimental a été bâti avec un plan de mélange statistique. Ainsi, on pourrait développer des équations de prédiction de la toxicité des sols contaminés au CCA en fonction de la composition du sol. Basée sur l'évaluation écotoxicologique de différents types de sol contaminés au CCA, la méthodologie tiendrait compte aussi des autres

facteurs pouvant également modifier l'expression de la toxicité (la forme chimique du contaminant).

Il faudrait également comparer les résultats obtenus dans le cadre de ce projet avec différents sols contaminés par du CCA à la base des poteaux de bois en service.

Finalement, la méthodologie utilisée dans cette étude pourrait être appliquée à d'autres métaux qui présentent des propriétés semblables aux éléments chimiques étudiés.



## RÉFÉRENCES

ALLOWAY, B.J. (1990). Soil processes and the behaviour of metals. Heavy metals in soils. John Wiley & Sons Inc., New York, 7-28.

ANDERSEN, S., RASMUSSEN, G., SNILSBERG, P., AMUNDSEN, C.E. et WASTBY, T. (1996). Assessing toxicity and mobilization of impregnation salts at a contaminated site. Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 354, 676-680.

ANDERSON, D.W. et SCHOENAU, J.J. (1993). Soil humus fractions. Soil Sampling and Methods of Analysis. Lewis Publishers, Boca Raton, 391-395.

ARMISHAW, R.F, FRICKER, A.G. et FENTON, G.A. (1994). Soil and groundwater studies at some CCA timber treatment sites. Water and Wastes in New Zealand, 78, 44-48.

ASTM D-1625. (2000). Standard specification for chromated copper arsenate. The Annual Book of American Society for Testing and Materials.

ASTM E-1598. (1994). Standard practice for conducting early seedling growth tests. American Society for Testing and Materials, 7 p.

BANDYOPADHYAY, B., SHARMA, A. et TALUKDER, G. (1997). Arsenic toxicity in plants. The Nucleus, 40, 53-82.

BANJOKO, V.A. et MCGRATH, S.P. (1991). Studies of the distribution and bioavailability of soil zinc fractions. Journal of the Science of Food and Agriculture, 57, 325-334.

BEYER, N.W., HENSLER, G. et MOORE, J. (1987). Relation of pH and other soil variables to concentrations of Pb, Cu, Zn, Cd, and Se in earthworms. Pedobiologia, 80, 167-172.

BOWEL, R.J., MORLEY, N.H. et DIN, V.K. (1994). Arsenic speciation in soil porewaters from Ashanti mine, Ghana. Applied Geochemistry, 9, 15-22.

BROOKS, K.M. (1996). Evaluating the environmental risks associated with the use of chromated copper arsenate-timber wood products in aquatic environments. Estuaries, 19, 296-305.

BROWN, G.E.Jr, FOSTER, A.L. et OSTERGREN, D. (1999). Mineral surfaces and bioavailability of heavy metals: A molecular scale perspective. Proceedings of the National Academy of Science, 96, 3388-3395.

CABRAL, A.R. et LEFEBVRE, G. (1998). Use of sequential extraction in the study of heavy metal retention by silty soils. Water, Air, and Soil Pollution, 102, 329-344.

CAREY, P.L., MCLAREN, R.G. et ADAMS, J.A. (1996). Sorption of cupric, dichromate and arsenate ions in some New Zealand soils. Water, Air, and Soil Pollution, 87, 189-203.

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC (2000). Détermination de la toxicité – Inhibition de la germination et de la croissance avec les semences d'orge *Hordeum vulgare*. Ministère de l'Environnement. Gouvernement du Québec. MA. 500 – G.C. 1.0

CHANG, L.W., MEIER, J.R. et SMITH, M.K. (1997). Applications of plant and earthworm bioassays to evaluate remediation of a lead-contaminated soil. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 32, 166-171.

CHAO, T.T. et ZHOU, L. (1983). Extraction techniques for selective dissolution of amorphous iron oxides from soil and sediment. Soil Science Society of America Journal, 43, 225-230.

CHAPELL, J., CHISWELL, B. et OLSZOWY, H. (1995). Speciation of arsenic in a contaminated soil by solvent extraction. Talanta, 42, 323-329.

CHAPMAN, H.D. (1965). Cation-Exchange Capacity. Methods of soils analysis. Part 2: Chemical and microbiological properties. American Society of Agronomy Inc, Madison, 891-901.

CHLOPEKA, A. (1993). Forms of trace metals from inorganic sources in soils and amounts found in spring barley. Water, Air, and Soil Pollution, 69, 127-134.

CLAUSEN, C.A. et SMITH, R.L. (1998). Removal of CCA from treated wood by oxalic acid extraction, steam explosion, and bacterial fermentation. Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology, 20, 251-257.

COOPER, P.A. (1991). Leaching of CCA from treated wood: pH effects. Forest Products Journal, 41, 30-33

COOPER, P.A. et UNG, Y.T. (1992). Accelerated fixation of CCA-treated poles. Forest Products Journal, 42, 27-32.

COOPER, P.A. (1994). Leaching of CCA: Is it a problem? Environmental considerations in the manufacture, use and disposal of preservative-treated wood. Forest Products Society. Madison, Wisconsin, 45-57.

COOPER, P.A., JASONEK, E. et AUCOIN J.-P. (1995). Plant uptake of CCA components from contaminated soil. The International Research Group on Wood Preservation, 26<sup>th</sup> Annual meeting, Helsingor, Denmark, 11-16 juin, 1-6.

COOPER, P., UNG, Y.T. et AUCOIN J.-P. (1997). Environmental impact of CCA poles in service. The International Research Group on Wood Preservation, 28<sup>th</sup> Annual meeting, Whistler, Canada, 26-30 mai.

CORP, N. et MORGAN, A.J. (1991). Accumulation of heavy metals from polluted soils by the earthworm *Lumbricus rubellus*: can laboratory exposure of "control" worms reduce biomonitoring problems ?, Environmental Pollution, 74, 39-52.

DAVIS, R.D., BECKETT, P.H. et WOLLAN, E. (1978). Critical levels of twenty potentially toxic elements in young spring barley. Plant and Soil, 49, 395-408.

DEBUS, R. et HUND, K. (1997). Development of analytical methods for the assessment of ecotoxicological relevant soil contamination. Part B - Ecotoxicological analysis in soil and soil extract. Chemosphere, 35, 239-261.

DORN, P.B., VIPOND, T.E., SALANTRO, J.P. et WISNIEWSKI, H.L. (1998). Assessment of the acute toxicity of crude oils in soils using earthworms, microtox, and plants. Chemosphere, 37, 845-860.

DUCHAFOUR, P. (1991). Pédobiologie. Sol, végétation, environnement. Masson, Paris, 296 p.

EDWARDS, C.A. et BOHLEN, P.J. (1992). The effects of toxic chemicals on earthworm. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, 125, 23-99.

ESPOSITO, P., HESSLING, J., LOCKE, B.B., TAYLOR, M., SZABO, M., HURNAU, R., ROGERS, C., TRAVER, R. et BARTH, E. (1989). Results of treatment evaluations of a contaminated synthetic soil. JAPCA, 39, 294-304.

FISHER, E. et KOSZORUS L. (1992). Sublethal effects, accumulation capacities and elimination rates of As, Hg, and Se in the manure worm, *Eisenia foetida* (Oligochaeta, Lumbricidae). Pedobiologia, 36, 172-178.

GAO, S. et BURAU, R.G. (1997). Environmental factors affecting rates of arsine evolution from and mineralisation of arsenicals in soil. Journal of Environmental Quality, 26, 753-763.

GRANT, C. et DOBBS, A.J. (1977). The growth and metal content of plants grown in soil contaminated by copper/chromium/arsenic wood preservative. Environmental Pollution, 14, 213-226.

GUPTA, S.K., VOLLMER, M.K. et KREBS R. (1996). The importance of mobile, mobilisable and pseudo total heavy metal fractions in soil for three-level risk assessment and risk management. The Science of the Total Environment; 178, 11-20.

HAMELINK, J.L., LANDRUM, P.F., BERGMAN, H.L. et BENSON, W.H (1994). Bioavailability: Physical, Chemical, and Biological Interactions. CRC Press, Boca Raton, Florida, 239 p.

HAN, F.X. et BANIN, A. (1999). Long-term transformation and redistribution of potentially toxic heavy metals in arid-zones soils: II Incubation at the field capacity moisture content. Water, Air, and Soil Pollution; **114**, 221-250.

HAUSCHILD, M.Z. (1993). Putrescine (1,4-diaminobutane) as an indicator of pollution-induced stress in higher plants: barley and rape stressed with Cr(III) and Cr (VI). Ecotoxicology and Environmental Safety, **26**, 228-247.

HO, M.D. et EVANS, G.J. (2000). Sequential extraction of metal contaminated soils with radiochemical assessment of readsorption effects. Environmental Science & Technology, **34**, 1030-1035.

HUANG, Y.Q. et WAI, C.M. (1986). Extraction of arsenic from soil digests with dithiocarbamates for ICP-AES analysis. Communications in Soil Science and Plant Analysis, **17**, 125-133.

IRELAND, M.P. (1983). Heavy metal uptake and tissue distribution in earthworms. Earthworm Ecology. Chapman and Hall, London, 247-265.

JIANG, Q.Q. et SINGH, B.R. (1994). Effect of different forms and sources of arsenic on crop yield and arsenic concentration. Water, Air and Soil Pollution, **74**, 321-343.

KABATA-PENDIAS, A. et PENDIAS, H. (1992). Trace elements in soils and plants. CRC Press, Boca Raton, Florida, 365 p.

KALDAS, M.L., COOPER, P.A. et SODHI, R. (1998). Oxidation of wood components during chromated copper arsenate (CCA-C) fixation. Journal of Wood Chemistry and Technology, **18**, 53-67.

KAMADA, T. (1976). Selective determination of arsenic (III) and arsenic (V) with ammonium pyrrolidinedithiocarbamate, sodium diethyldithiocarbamate and dithizone by means of flameless atomic-absorption spectrophotometry with a carbon-tube atomizer. Talanta, 23, 835-839.

KARAM, A. (1993). Chemical properties of organic soils. Soil Sampling and Methods of Analysis. Lewis Publishers, Boca Raton, 459-471.

KAZI, R.K.M. et COOPER, P.A. (2000). Kinetic model of CCA fixation on wood. Part I. The initial reaction zone. Wood and Fiber Science, 32, 354-361.

KHAODHIAR, S., AZIZIAN, M.F., OSATHAPHAN, K. et NELSON, P.O. (2000). Copper, chromium, and arsenic adsorption and equilibrium modeling in an iron-oxide-coated sand, background electrolyte system. Water, Air, and Soil Pollution, 119, 105-120.

KONASEWICH, D.E. et HENNING, F.A. (1988). Installations de préservation du bois à l'arséniate de cuivre et de chrome (CCA). Conservation et Protection Environnement Canada, Rapport SPE 2/WP/3, avril

KORTE, N.E., SKOPP, J., FULLER, W.H., NIEBLA, E.E. et ALESHII, B.A. (1976). Trace element movement in soils: influence of soil physical and chemical properties. Soil Science, 122, 350-359.

LIN, Z. et PULS, R.W. (2000). Adsorption, desorption and oxidation of arsenic affected by clay minerals and aging process. Environmental Geology, 39(7), 753-759.

LO, I.M.-C. et YANG, X.-Y. (1998). Removal and redistribution of metals from contaminated soils by a sequential extraction method. Waste Management, 18, 1-7.

LUND, U. et FOBIAN, A. (1991). Pollution of two soils by arsenic, chromium and copper, Denmark. Geoderma, 49, 83-103.

LUO, Y.M. et CHRISTIE, P. (1991). Bioavailability of copper and zinc in soils treated with alkaline stabilized sewage sludges. Journal of environmental Quality, 27, 335-342.

MA, W.C. (1982). The influence of soil properties and worm-related factors on the concentration of heavy metals in earthworms. Pedobiologia, 24, 109-119.

MAIZ, I., ARAMBARRI, I., GARCIA, R. et MILLAN, E. (2000). Evaluation of heavy metal availability in polluted soils by two sequential extraction procedures using factor analysis. Environmental Pollution, 110, 3-9.

MANZ, M., WEISSFLOG, L., KUHNE, R. et SCHUURMANN, G. (1999). Ecotoxicological hazard and risk assessment of heavy metal content in agricultural soil of Central Germany. Ecotoxicology and Environmental Safety, 42, 191-201.

MASSCHELEYN, P.H., DELAUNE, R.D. et PATRICK, W.H. Jr. (1991). Effect of redox potential and pH on arsenic speciation and solubility in a contaminated soil. Environmental Science & Technology, 25, 1414-1419.

MARIN, A.R., MASSCHELEYN, P.H. et PATRICK, W.H. Jr. (1992). The influence of chemical form and concentration of As on rice growth and tissue arsenic concentration. Plant and Soil, 139, 175-183.

MAXAM, G., RILA, J.-P., DOTT, W. et EISENTRAEGER, A. (2000). Use of bioassay for assessment of water-extractable ecotoxic potential of soils. Ecotoxicology and Environmental Safety, 45, 240-246.



MCBRIDE, M.B. et MARTINEZ, C.E. (2000). Copper phytotoxicity in a contaminated soil: Remediation testes with adsorptive materials. Environmental Science & Technology, 34, 4386-4391.

MCLAUGHLIN, M.J., ZARCINAS, B.A., STEVENS, D.P. et COOK, N. (2000). Soil testing for heavy metals. Communications in Soil Science of Plant Analysis, 31, 1661-1700.

MCLEAN, J.E. et BLEDSOE, B.E (1992). Behaviour of metals in soils. Technical research document, EPA/540/S-92/018, Environmental Research Laboratory, Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency, Ada, Oklahoma, USA.

MCGEEHAN, S.L. et NAYLOR, D.V. (1994). Sorption and redox transformation of arsenite and arsenate in two flooded soils. Soil Science Society of America. Journal, 58, 337-342.

MEHARG, A.A., SHORE, R.F. et BROADGATE, K. (1998). Ehaphic factors affecting the toxicity and accumulations of arsenate in earthworm *Lumbricus terrestris*. Environmental Toxicology and Chemistry, 17, 1124-1131.

MEIER, J.R., CHANG, L.W., JACOBS, S., TORSELLA, J., MECKES, M.C. et SMITH, M.K. (1997). Use of plant and earthworm bioassays to evaluate remediation of soil from a site contaminated with polychlorinated biphenyls. Environmental Toxicology and Chemistry, 16, 928-938.

MINISTÈRE DE L'ENVIRONNEMENT DU QUÉBEC (MENV) (1999). Politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés. Les Publications du Québec, 124 p.

MOLNAR, L., FISHER, E. et KALLAY M. (1989). Laboratory studies on the effect. uptake and distribution of chromium in *Eisenia foetida* (Annelida, Oligochaeta). Zoologischer Anzeiger, 223, 57-66.

MOREL, J. (1997). Bioavailability of trace elements to terrestrial plants. Soil ecotoxicology. Lewis Publishers, Boca Raton, Florida, 142-176.

MORGAN, A.J., MORGAN, J.E., TURNER, M., WINTERS, C. et YARWOOD, A. (1993). Metal relationships of earthworms. Ecotoxicology of metals in invertebrates. Lewis Publishers, Chelsea, USA, 333-358.

MORIN, K. (1998). Développement d'une méthodologie permettant l'élaboration d'un modèle prédictif de la toxicité d'un contaminant organique en fonction des caractéristiques pédologiques. Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal. Canada.

NEUHAUSER, E.F., LOEHR, R.C. et MALEKI, M.R. (1985). Toxicity of metals to the earthworm *Eisenia foetida*. Biology and Fertility of Soils, 1, 149-152.

NEWMAN, M.C. et JAGOE, C.H. (1994). Ligands and the bioavailability of metals in aquatic environments. Bioavailability: Physical, Chemical, and Biological Interactions. CRC Press, Boca Raton, Florida, 39-63.

NG, G.C., KRATZMANN, S.M., QI, L., CRAWLEY, H., CHISWELL, B. et MOORE, M. (1998). Speciation and absolute bioavailability: risk assessment of arsenic-contaminated sites in a residential suburb in Canberra. Analyst, 123, 889-892.

NIREL, P.M.V. et MOREL, F.M.M. (1990). Pitfalls of sequential extraction. Water Research, 24, 1055-1056.

NORBERG-KING, T.J. (1993). A linear interpolation method for sublethal toxicity, the Inhibition Concentration (ICp) Approach (version2.0). National Effluent Toxicity Assessment Center, Technical Report 03-93, USEPA, 39 p.

OCDE (1984). Guideline for testing of chemicals no. 207. Earthworms, acute toxicity tests.

PEIJNENBURG, W.J.G.M., POSTHUMA, L., EIJSACKERS, H.J.P. et ALLEN, H.E. (1997). A conceptual framework for implementation of bioavailability of metals for environmental management purposes. Ecotoxicology and Environmental Safety, 37, 163-172.

PETERS, G.R., MCCURDY, R.F. et THOMAS, J. (1996). Environmental aspects of arsenic toxicity. Critical Reviews in Clinical Laboratory Sciences, 33(6), 457-493.

PETERSEN, L.W., MOLDRUP, P., JACOBSEN, O.H. et ROLSTON, D.E. (1996). Relations between specific surface area and soil physical and chemical properties. Soil Science, 161, 9-21.

PHILLIPS, I. et CHAPPLE, L. (1995). Assessment of a heavy metals-contaminated site using sequential extraction, TCLP, and risk assessment technique. Journal of Soil Contamination, 4, 311-325.

PIZZI, A. (1981). The chemistry and kinetic behaviour of Cu-Cr-As/B wood preservatives. I. Fixation of chromium on wood. Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, 19, 3093-3121.

PONGRATZ R. (1998). Arsenic speciation in environmental samples of contaminated soil. The Science of the Total Environment, 224, 133-141.

PRESELY, M.L., MCLEROY, T.C. et DIEHL, W.J. (1996). Soil moisture and temperature interact to affect growth, survivorship, fecundity, and fitness in the earthworm *Eisenia foetida*. Compendium of Biochemical Physiology, 114, 319-326.

QUEVAUVILLER, P.H., RAURET, G. et GRIEPINK, B. (1993). Single and sequential extraction in sediments and soils. International Journal of Environment Analytical Chemistry, 51, 231-235.

RAMOS, L., HERNANDEZ, L.M. et GONZALEZ, M.J. (1994). Sequential fractionation of copper, lead, cadmium and zinc in soils near Donana National Park. Journal of Environmental Quality, 23, 50-57.

RAMOS, L., GONZALEZ, M.J. et HERNANDEZ, L.M. (1999). Sequential extraction of copper, lead, cadmium, and zinc in sediments from Ebro River (Spain): Relationship with levels detected in earthworms. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 62, 301-308.

ROBERTS, B.L. et DOROUGH, H.W. (1985). Hazards of chemicals to earthworms. Environmental Toxicology and Chemistry, 4, 307-323.

SADIQ, M., ZAIDI, T.H. et MIAN, A.A. (1983). Environmental behaviour of arsenic in soils: Theoretical. Water, Air, and Soil Pollution, 20, 369-377.

SALAM, A.K. et HELMKE, P.A. (1998). The pH dependence of free ionic activities and total dissolved concentrations of copper and cadmium in soil solution. Geoderma, 83, 281-291.

SAUVÉ, S., MCBRIDE, M.B., NORVELL, W.A. et HENDERSHOT, W.H. (1997). Copper solubility and speciation of *in situ* contaminated soils: effects of copper level, pH, and organic matter. Water, Air, and Soil Pollution, 100, 133-149.

SHEPPARD, S.C. (1992). Summary of phytotoxic levels of soil arsenic. Water, Air & Soil Pollution, 64, 539-550.

SIMS, J.T. et KLINE, J.S. (1991). Chemical fraction and plant uptake of heavy metals in soils amended with co-composed sewage sludge. Journal of Environmental Quality, 20, 387-395.

SINGH, S.P. et RAPIKOV, N.G. (1988). Effects of Cd, Cu, and Ni on barley and their removal from soil. International Journal of Environmental Studies, 31, 291-295.

SNEE, R.D. (1975). Experimental design for quadratic models in constrained mixture spaces. Technometrics, 17, 149-159.

SPEIR, T.W., AUGUST, J.A. et FELTHAM, C.W. (1992). Assessment of the feasibility of using CCA (copper, chromium, and arsenic)-treated and boric-treated sawdust as soil amendments. Plant and Soil, 142, 235-248

SPOSITO, G. (1989). The chemistry of soils. Oxford University Press, New York, 277p.

SPURGEON, D.J., HOPKIN, S.P. et JONES, D.T. (1994). Effects of cadmium, copper, lead and zinc on growth, reproduction and survival of the earthworm *Eisenia foetida* (Savigny): Assessing the environmental impact of point-source metal contamination in terrestrial ecosystems. Environmental Pollution, 84, 123-130.

SPURGEON, D.J. et HOPKIN, S.P. (1995). Extrapolation of the laboratory-based OECD earthworm toxicity test to metal-contaminated field sites. Ecotoxicology, 4, 190-205.

SPURGEON, D.J. et HOPKIN, S.P. (1996). Effects of variation in the organic matter content and pH of soils on the availability and toxicity of zinc to the earthworms *Eisenia foetida*. Pedobiologia, 40, 80-96.

SPURGEON, D.J. et WEEKS, J.M. (1997). Evaluation of factors influencing results from laboratory tests with earthworms. Advances in Earthworm Ecotoxicology. SETAC Press, Pensacola, Florida, 15-25.

STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER. (1998). Clesceri LS, Greenberg AE, Eaton AD (Ed). American Public Health Association, Washington, D.C.

STATSOFT INC. (1995). Statistica for Windows [Computer program manual]. Tulsa, OK: StatSoft, Inc, 2300 East 14th Street, Tulsa, OK.

STERNESEN, J. (1992). Uptake and metabolism of xenobiotics by earthworms. Ecotoxicology of earthworms. Intercept Ltd, UK, 129-138.

STEVENSON, F.J. (1985). Humic substances in soil, sediment, and water. Geochemistry, isolation, and characterization, John Wiley & Sons, 455 p.

STIGLIANI, W.M. (1995). Buffering capacity: its relevance in soil and water pollution. New Journal of Chemistry, 20, 205-210.

STILWELL, D.E. et GORNY, K.D. (1997). Contamination of soil with copper, chromium, and arsenic under decks built from pressure treated wood. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 58, 22-29.

van STRAALLEN, N.M. (1996). Ecotoxicology. Toxicology: Principles and Applications, D.V. Raymond, Manfred et Hallinger, Boca Raton, FL, 284 p.

STREIT, B. et JÄGGY, A. (1983). Effect of soil type on copper toxicity and copper uptake in *Octolasion cyaneum* (Lumbricidae). Proceedings of the VIII International Colloquium of Soil Zoology. Lebrun, H.M.A., Medts, A., Grégoire-Wibo, C., Wauthy, G., Eds. Louvain-la-Neuve, Belgium, 569-575.

TAKAMASU, T., AOKI, H. et YOSHIDA, T. (1982). Determination of arsenate, arsenite, monomethylearsonate et dimethylarsinate in soil polluted with arsenic. Soil Science, 133, 239-243.

TESSIER, A., CAMPBELL, P.G.C. et BISSON, M. (1979a). Sequential procedure for the speciation of particulate trace metals. Analytical Chemistry, 51, 844-851.

TESSIER, A., CAMPBELL, P.G.C. et BISSON, M. (1979b). Evaluation of the APDC extraction method for the atomic absorption analysis of trace metals in river water. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 7, 41-54.

TESSIER, A. et CAMPBELL, P.G.C. (1991). Comment on "Pitfalls of sequential extraction". Water Research, 25, 115-117.

THANABALASINGAM, P. et PICKERING, W.F. (1986). Arsenic sorption by humic acids. Environmental Pollution, 12, 233-246.

U.S. EPA (1989). Earthworm survival (*Eisenia foetida*). Protocols for short-term toxicity screening of hazardous wastes sites. Environmental Research Laboratory. Corvallis. O.R. EPA. Technical report EPA/600/3-88/029, 63-68.

WALKER, C.H., HOPKIN, S.P., SILBY, R.M. et PEAKALL, D.B. (1996). Principles of ecotoxicology. Taylor & Francis, 321p.

WARNER, J.E. et SOLOMON, K.R. (1990). Acidity as a factor in leaching of copper, chromium, and arsenic from CCA-treated dimension lumber. Environmental Toxicology and Chemistry, 9, 1331-1337.

WEIS, J.S. et WEIS, P. (1996). The effects of using wood treated with chromated copper arsenate in shallow-water environments: A review. Estuaries, 19(2A), 306-310.

WEIS, P. et WEIS, J.S. (1999). Accumulation of metals in consumers associated with chromated copper arsenate-treated wood panels. Marine Environmental Research, 48, 73-81.

WINEGARDNER, D.L. (1996). An introduction to soils for environmental professionals. Lewis Publishers, Boca Raton, Florida, 270 p.

WITTBRODT, P.R. et PALMER, C.D. (1995). Reduction of Cr (VI) in the presence of excess soil fulvic acid. Environmental Science & Technology, 29, 255-263.

WOOLSON, E.A. et GJOVIK, L.R. (1981). The valence state of arsenic on treated wood. American Wood - Preservers Association.

WU, J., LAIRD, D.A. et THOMPSON, M.L. (1999). Sorption and desorption of copper on soil clay components. Journal of Environmental Quality, 28, 334-338.



XIAN, X.F. (1989). Response of kidney bean to concentration and chemical form of cadmium, zinc and lead in polluted soils. Environmental Pollution, 57, 127-137.

XINDE, C., XIAORONG, W. et GUIWEN, Z. (2000). Assessment of the bioavailability of rare earth elements in soils by chemical fractionation and multiple regression analysis. Chemosphere, 40, 23-28.

YARLAGADDA, P.S., MATSUMATO, M.R. et VANBENSCHOTEN, J.E., (1995). Characteristics of heavy metals in contaminated soils. Journal of Environmental Engineering, 121, 276-286.

YEARDLEY, R.B.Jr, LAZORCHAK, J.M. et GAST, L.C. (1996). The potential of an earthworm avoidance test for evaluation of hazardous sites. Environmental Toxicology and Chemistry, 15, 1532-1537.

YEATES, G.W., ORCHARD, V.A., SPEIR T.W. et HUNT, J.L. (1994). Impact of pasture contamination by copper, chromium, and arsenic timber preservative on soil biological activity. Biology & Fertility of Soils, 18, 200-208.

YONG, R.Y., MOHAMED, A.M.O. et WARKETIN, B.P. (1992). Principles of contaminant transport in soil. Elsevier, New York, 320p.

ZAGURY, G.J., COLOMBANO, S.M., NARASIAH, K.S. et BALLIVY, G. (1997). Neutralisation of acid mine tailings by addition of alkaline sludges from pulp and paper industry. Environmental Technology, 18, 959-973.

ZAGURY, G.J., DARTIGUENAVE, Y. et SETIER, J.-C. (1999). Ex situ electroreclamation of heavy metals contaminated sludge: Pilot scale study. Journal of Environmental Engineering, 125, 972-978.

ZAGURY, G.J., DUDAL, Y., BUREAU, J., BASTIEN, C. et CHASSÉ, R. (2001). Soil handling and preparation for estimation of mobility, bioavailability and toxicity of contaminants in soils. Bioremediation and Reclamation of Contaminated Sites: Tools to Measure Success or Failure, John Wiley and Sons. (in press).


ZHANG, T. SHAN, X. et LI, F. (1998). Comparison of two sequential extraction procedures for speciation analysis of metal in soils and plants availability. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 29, 1023-1034.

## **ANNEXES**

## **ANNEXE I**

### **Récupération du limon à partir d'un sol de base**

---

		<b>PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL</b>	
<b>Protocole # : 35 - A</b>		<b>Nombres de pages : 2</b>	
<b>Version : 1/1</b>		<b>Date : juin 1999 – juillet 1999</b>	
<b>Auteur(s):</b> Cristina Balasoiu _____ _____			
<b>Approuvé par :</b> Gérald Zagury _____ _____ _____		<b>Signatures :</b> <input checked="" type="checkbox"/> _____ <input type="checkbox"/> _____ <input type="checkbox"/> _____ _____	
<b>Date :</b> _____			
<b>Titre :</b> Récupération du limon à partir d'un sol de base _____ _____			
<b>Mots clés :</b> limon, sol de base, tamisage, séchage _____ _____			

## 1 OBJECTIF(S)

Les sols utilisés dans le cadre du projet sont constitués à partir des quatre composants : le sable, l'argile, le limon et la matière organique. Étant donné que le limon pur n'est pas commercialisé, un sol de base (naturel) contenant du limon sera utilisé. Le sol de base provient de la Baie James.

La proportion de limon ajoutée dans les sols synthétiques est constante, soit 25 %.

L'objectif de ce protocole est d'obtenir le limon à partir d'un sol naturel, c'est à dire enlever le sol avec les dimensions des particules plus élevées que 0,075 mm. Il faut tenir compte que la fraction passant 0,075 mm peut contenir aussi de l'argile. Une analyse granulométrique est recommandée.

## 2 MATÉRIELS

- 1 support métallique ou une table grande ;
- 5 bacs en plastique ;
- 1 tamiseur automatique ;
- 7 tamis standards (no. 10, 14, 25, 40, 100, 170, 200) ;
- 3 chaudières en plastique ;
- 1 source d'air sous pression ;
- 1 pilon ;
- 1 mortier ;
- 1 spatule en plastique.

## 3 MÉTHODOLOGIE

Le sol de base a été préparé de la manière ci-dessous jusqu'à l'obtention d'environ 8 kg de limon. Les tamis standard permettent d'obtenir un limon avec une granulométrie plus fine que 0,075 mm.

- Poser le sol dans des bacs en plastique (en couche mince pour une meilleure aération) ;
- Mélanger périodiquement à l'aide d'une spatule ou avec la main ;
- Laisser le sol à sécher pendant une semaine (ou moins, selon la quantité de sol à sécher) ;
- Déterminer la teneur en eau conformément au protocole A7 ;
- Tamiser le sol sec sur le tamiseur automatique et garder la fraction passant 0,075 mm (tamis no.200) . Le tamiseur contient 7 tamis (no. 10,14, 25, 40, 100, 170 et 200) ;
- Broyer les particules retenues dans le tamis passant 2 mm ;
- Tamiser les particules broyées ;
- Nettoyer de temps en temps (laver à l'eau et sécher à l'air sous pression) les tamis les plus fins pour éviter l'obturation ;
- Faire l'analyse granulométrique de la fraction retenue (passant 0,0075 mm).


## 4 RECOMMANDATIONS

- S'il faut tenir compte de la concentration des métaux présents dans le sol, il vaut mieux éviter les outils métalliques.

## **ANNEXE II**

### **Récupération du sable à partir d'un sol de base**

---

		<b>PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL</b>	
<b>Protocole # : 35 - B</b>		<b>Nombres de pages : 2</b>	
<b>Version : 1/1</b>		<b>Date : juin 1999 – juillet 1999</b>	
<b>Auteur(s):</b> <u>Cristina Balasoïu</u> _____ _____			
<b>Approuvé par :</b> <u>Gérald Zagury</u> _____ _____ _____		<b>Signatures :</b> <input checked="" type="checkbox"/> _____ <input type="checkbox"/> _____ <input type="checkbox"/> _____ _____	
<b>Date :</b> _____			
<b>Titre :</b> Récupération du sable à partir du sol de base _____ _____ _____			
<b>Mots clés :</b> sol de base, sable, tamisage, lavage _____ _____ _____			



## 1 OBJECTIF(S)

L'objectif de ce protocole est d'enlever la partie fine (limon + argile) du sol de base de façon à obtenir du sable. À ce sable seront ajoutés de la matière organique, de l'argile et du limon de façon à synthétiser un sol artificiel. Le pourcentage de sable ajouté dans les sols synthétiques varie entre 30 – 69,5 %.

## 2 MATÉRIELS

- 1 tamiseur automatique ;
- 7 tamis standards (no. 10, 14, 25, 40, 100, 170, 200) ;
- 2 bacs en plastique ;
- 1 lavabo et tuyau d'arrosage ;
- 1 bol en plastique ;
- 1 source d'air sous pression ;
- 1 pilon et mortier ;
- 1 spatule en plastique.

## 3 MÉTHODOLOGIE

Le sol de base, séché conformément au Protocole Expérimental 35 – A (les premières 4 étapes) et est tamisé de la manière ci-dessous jusqu'à l'obtention d'environ 10 kg de sable. Les tamis standard utilisés permettent obtenir un sable avec une granulométrie située entre 2 mm et 0,075 mm (75  $\mu$ m).

- Tamiser le sol sec sur le tamiseur automatique pour enlever la fraction passant 75  $\mu$ m (no. 200). Le tamiseur automatique contient 7 tamis (no. 10, 14, 25, 40, 100, 170, 200) ;
- Broyer les particules retenues dans le tamis passant 2 mm (no.10) ;
- Tamiser les particules broyées ;
- Nettoyer de temps en temps (laver à l'eau et sécher à l'air sous pression) les tamis les plus fins pour éviter l'obturation ;
- Laver la fraction retenue par les 7 tamis jusqu'à l'obtention d'une eau de décantation claire ;
- Poser le sable obtenu dans des bacs en plastique (en couche mince pour favoriser l'aération) ;
- Laisser le sable à sécher pendant une semaine (ou moins, selon la quantité de sable à sécher).


## 4 RECOMMANDATIONS

- S'il faut tenir compte de la concentration des métaux présents dans le sol, il vaut mieux éviter les outils métalliques.

### **ANNEXE III**

#### **Préparation et caractérisation de la tourbe de sphaigne**

---

		<b>PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL</b>	
<b>Protocole # : 35 - C</b>		<b>Nombres de pages : 2</b>	
<b>Version : 1/1</b>		<b>Date : juillet 1999 – août 1999</b>	
<b>Auteur(s):</b> Cristina Balasoiu <hr/> <hr/>			
<b>Approuvé par :</b> Gérald Zagury <hr/> <hr/> <hr/>		<b>Signatures :</b> <input checked="" type="checkbox"/> <hr/> <input type="checkbox"/> <hr/> <input type="checkbox"/> <hr/>	
		<b>Date :</b> <hr/> <hr/>	
<b>Titre :</b> Préparation et caractérisation de la tourbe de sphaigne <hr/> <hr/> <hr/>			
<b>Mots clés :</b> Tourbe de sphaigne, matière organique, tamisage <hr/> <hr/> <hr/>			

## **1 OBJECTIF(S)**

Les sols utilisés dans le cadre du projet sont des sols synthétiques, qui contiennent du sable, de l'argile, du limon et de la matière organique. Comme matière organique on va utiliser une tourbe de sphaigne. Ce produit est commercialisé par Les Tourbières Berger, 121 R.R.1, St-Modeste, G0L 3W0, Québec, Canada, tél. : (418) 862 – 4462.

L'objectif de ce protocole est de préparer la matière organique, c'est à dire enlever la partie grossière, briser les agglomérats et l'homogénéiser.

Le contenu en cendre, en matière organique et en eau sont déterminées. Une analyse plus approfondie sera faite pour estimer la quantité des acides humiques et des acides fulviques (voir le Protocole expérimental 35 – D).

## **2 MATÉRIELS**

- 1 tamiseur automatique ;
- 2 tamis standards (no. 14 et no. 18) ;
- 1 bac en plastique ;
- 1 spatule en plastique ;
- Le matériel nécessaire pour l'analyse de la teneur en eau.

## **3 MÉTHODOLOGIE**

### **3.1 SEPARATION**

La tourbe de sphaigne contient des débris qui doivent être enlevés. La tourbe a été tamisée sur le tamiseur automatique. La fraction passant 1 mm a été retenue. Environ 3,5 kg de tourbe ont été obtenus. Les étapes pour l'obtention de la matière organique fine sont les suivantes :

- Passer la tourbe sur le tamiseur automatique pour enlever la fraction passant 1mm . Le tamiseur automatique contient 2 tamis (no.14 et no.18) ;
- Briser les agglomérats et tamiser encore une fois ;

### **3.2 CARACTERISATION DE LA TOURBE**

- Le contenu en matière organique et en cendre ont été réalisés selon le protocole expérimental P 33 – A, variante no. 2
- La teneur en eau a été réalisée selon le protocole expérimental A 7


## **4 RECOMMANDATIONS**

Pendant le tamisage, l'opérateur doit faire attention à la poussière, car la tourbe est très fine. Il est donc conseillé de porter un masque anti-poussière.

## **ANNEXE IV**

**Extraction alcaline de la tourbe de sphaigne :  
séparation en acides humiques et fulviques**

---

<p>Chaire industrielle CRSNG en assainissement et gestion des sites</p> 	<p><b>PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL</b></p>	
<p>Protocole # :35 - D</p>	<p>Nombres de pages : 6</p>	
<p>Version : 1/1</p>	<p>Date : juin 1999 – juillet 1999</p>	
<p>Auteur(s):: Cristina Balasoïu</p> <p>_____</p> <p>_____</p>		
<p>Approuvé par :</p> <p>Gérald Zagury</p> <p>_____</p> <p>_____</p> <p>_____</p>	<p>Signatures : _____ Date : _____</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> _____</p> <p><input type="checkbox"/> _____</p> <p><input type="checkbox"/> _____</p>	
<p><b>Titre :</b> Extraction alcaline de la tourbe de sphaigne : séparation en acides humiques et fulviques</p>		
<p><b>Mots clés :</b> tourbe de sphaigne, matière organique, humus, acides fulviques, acides humiques, sol</p>		

## 1 OBJECTIF

L'objectif principal de ce protocole est d'estimer la quantité des acides humiques et des acides fulviques présente dans l'humus du sol. Dans le cadre du projet on va utiliser une tourbe de sphaigne comme source de matière organique.

La tourbe de sphaigne est procurée par *Les Tourbières Berger (Berger Peat Moss)*, 121 R.R. 1, St – Modeste, GOL 3W0, Québec, tél. : (418) 862 – 4462, fax (lab) : (418) 862 - 1295. L'essai sera réalisé en duplicata.

## 2 MATÉRIEL ET RÉACTIFS

### 2.1 MATÉRIEL

- 1 balance de 0,01 de précision ;
- 1 tamis no. 18 (1 mm) ;
- 1 agitateur à culbutage (type end – over – end), 60 rpm ;
- 1 pH – mètre de marque ACCUMET model 25 ;
- 1 agitateur magnétique
- 2 barreaux magnétiques ;
- 4 bouteilles à centrifugeuse 250 ml en polypropylène
- 1 centrifugeuse de marque BECKMAN, J2 – 21 ;
- 1 rotor de centrifugeuse marque JA – 10 ;
- 2 cylindres gradués (1 x 50 ml, 1 x 250 ml)
- 1 pipette 25 ml ;
- 2 bēchers en verre 250 ml ;
- 1 poire à pipette ;
- 3 ballons volumétriques (1 x 250, 2 x 500 ml) ;
- 1 burette 25 ml ;
- 1 hotte chimique ;
- 1 bonbonne d'azote ;
- 2 coupelles en aluminium ;
- 1 étuve ;
- 1 dessiccateur ;
- 3 bouteilles de 500 ml avec bouchon vissable pour les solutions de NaOH 0,5M, HCl 6M, et HCl 0,5M ;
- 1 spatule en aluminium ;
- 4 coupelles en aluminium grandes ;
- parafilm.

### 2.2 RÉACTIFS

- Acide chlorhydrique (HCl) 0, 5M ( AC 4955, lot 298294 ) ;
- Acide chlorhydrique (HCl) 6M, ( AC 4955, lot 298294 ) ;
- Hydroxyde de sodium (NaOH) 0.5M, ( AC 8370, lot 790821 – S7 ) ;
- Eau deionisée.

### 3 MÉTHODOLOGIE

#### 3.1 PRÉPARATION DES SOLUTIONS :

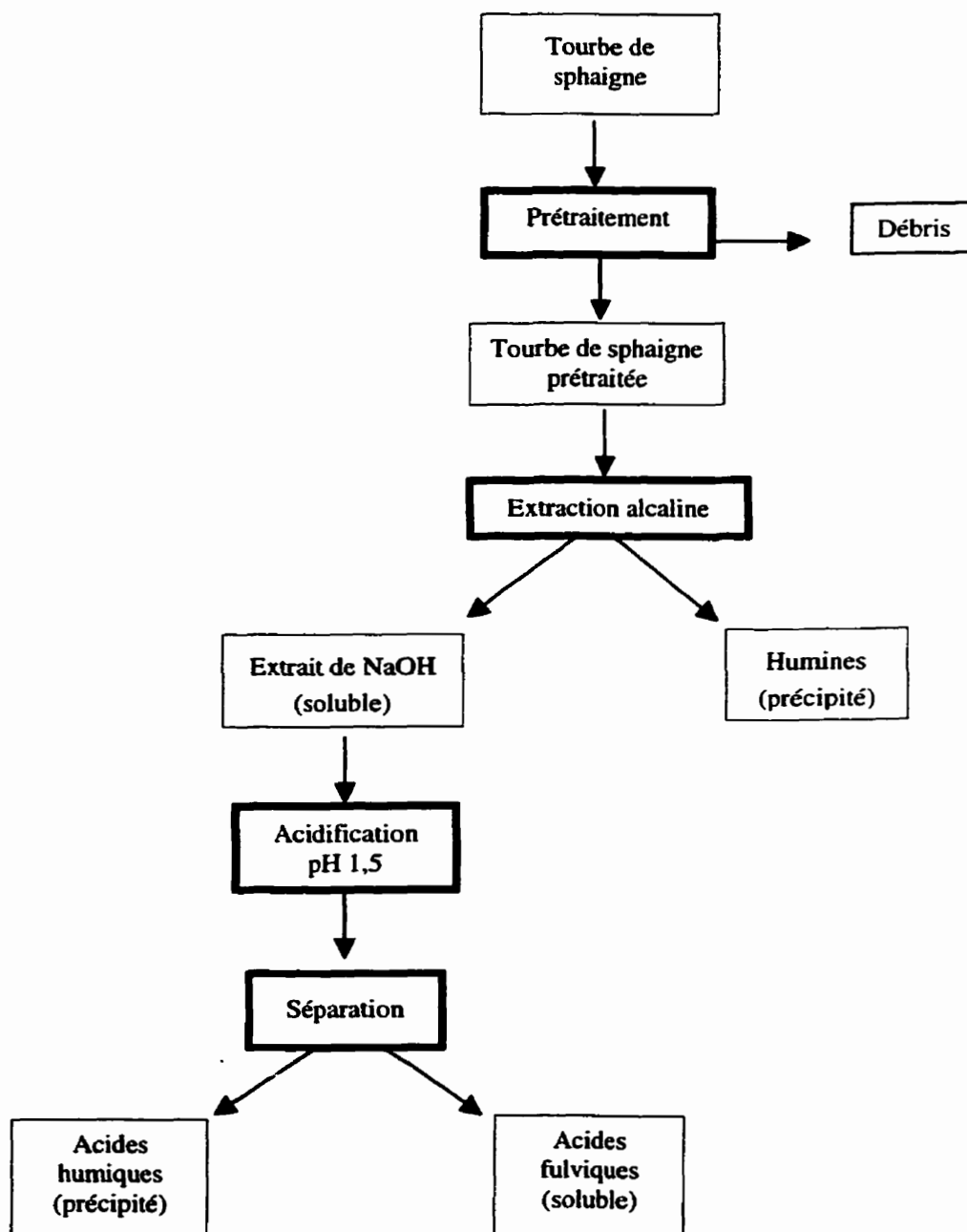
**Acide chlorhydrique (HCl) 0,5M.** *Attention !* L'ajout de l'acide chlorhydrique concentré dans l'eau est une réaction exothermique. Il faut préparer la solution dans une hotte chimique. Dans un ballon volumétrique de 500 ml ajouter environ 200 ml d'eau deionisée. Mesurer 20,8 ml d'acide chlorhydrique concentré (12 N) à l'aide d'une pipette de 25 ml et ajouter dans le ballon volumétrique. Agiter doucement pour éviter la surchauffe du ballon. Compléter avec de l'eau deionisée jusqu'au volume de 500 ml. On va utiliser 150 ml solution HCl 0,5M /analyse, donc 300 ml / échantillon en duplicata.

**Acide chlorhydrique (HCl) 6M.** *Attention !* L'ajout de l'acide chlorhydrique concentré dans l'eau est une réaction exothermique. Il faut préparer la solution dans une hotte chimique. Dans un ballon volumétrique de 250 ml ajouter environ 100 ml d'eau deionisée Mesurer 125 ml d'acide chlorhydrique concentré (12N) à l'aide d'un cylindre gradué de 250 ml et ajouter dans le ballon volumétrique. Agiter doucement pour éviter la surchauffe du ballon. Compléter avec de l'eau deionisée jusqu'au volume de 250 ml.

**Hydroxyde de sodium (NaOH) 0.5 M.** La dissolution du NaOH dans l'eau est une réaction exothermique. Dissoudre 10 g de NaOH dans un ballon volumétrique de 500 ml dans lequel il y a environ 200 ml d'eau deionisée Agiter doucement pour éviter la surchauffe du ballon. Éventuellement, refroidir le ballon sur un jet d'eau. Une fois que la solution est bien homogène, compléter avec de l'eau jusqu'au volume de 500 ml. Le pH de la solution doit être d'environ 13,5. La solution de NaOH ainsi préparée doit être tenue dans une bouteille à bouchon vissable couverte avec un parafilm pour éviter l'absorption du  $\text{CO}_2$  de l'atmosphère. Il est préférable de préparer et d'utiliser la solution de NaOH dans le jour même. On va utiliser 150 ml solution HCl 0,5M /analyse, donc 300 ml / échantillon en duplicata.



### 3.2 SCHÉMA D'EXTRACTION ALCALINE



#### 3.3.1 PRÉTRAITEMENT DE L'ÉCHANTILLON

Cette étape a pour but d'enlever les débris qui flottent et les formes inorganiques de C, N, P et S. Pour évaluer la quantité de tourbe qui reste après l'étape de prétraitement, un autre échantillon de tourbe sera analysé en parallèle (on va le noter X). Cette analyse sera faite en duplicata.

1. Déterminer la teneur en eau de la tourbe (protocole A7) ; Noter l'humidité: (a) ;
2. Peser environ 15,00 g de tourbe de sphaigne dans la bouteille à centrifugeuse ; Noter le poids :

- (A) ; Noter le poids de tourbe sèche :  $A' = A - a$
3. Ajouter 150 ml de HCl 0,5 M au cylindre gradué ; et laisser reposer pour une heure ;
  4. Centrifuger à 9000 rpm pour 15 minutes ;
  5. Ajouter 150 ml de l'eau deionisée au cylindre gradué dans le précipité obtenu après centrifugation pour laver la tourbe de l'HCl résiduel et mélanger manuellement ;
  6. Centrifuger à 9000 rpm pour 15 minutes ;
  7. Décanner avec attention et jeter le surnageant ;

#### Déterminer la quantité de débris

Cette sous étape est faite pour évaluer la quantité de débris. On fait les analyses pour l'échantillon de tourbe préparé séparément dans la section 3.3.1 (échantillon X).

1. Peser les coupelles sèches à la balance analytique ; Noter le poids ;
2. Ajouter avec attention le précipité humide obtenu dans la section 3.3.1, l'étape 11 ;
3. Sécher le précipité dans l'étuve à 105 °C pendant 48 h ;
4. Refroidir au dessiccateur pour minimum une heure ;
5. Peser le précipité sec ; Noter le poids : A''
6. Réintroduire le précipité à l'étuve pendant 3 heures ;
7. Refroidir au dessiccateur pendant 30 minutes et peser le précipité sec ; S'assurer que la masse est constante ;

#### 3.3.2 EXTRACTION ALCALINE

1. Ajouter 150 ml de NaOH 0,5 M au cylindre gradué dans la bouteille ;
2. Barboter de l'azote dans la bouteille pour enlever l'oxygène et fermer rapidement le bouchon ;
3. Poser la bouteille sur un agitateur à culbutage (60 rpm) et laisser la pour 18 heures ;
4. Centrifuger à 9000 rpm pour 15 minutes pour séparer l'extrait de NaOH et le résidu .
5. Décanner avec attention et garder le surnageant (l'extrait de NaOH) dans une bouteille à centrifugeuse ;
6. Transvaser le précipité (le résidu de l'extraction, les humines) avec une spatule dans une coupelle en aluminium préalablement pesée ; Identifier les échantillons ;
7. Peser le précipité humide à la balance analytique ; Noter le poids ;
8. Sécher le précipité dans l'étuve à 105 °C pendant 48 h ;
9. Refroidir au dessiccateur pour minimum une heure ;
10. Peser le précipité sec (les humines) ; Noter le poids : (B) ;
11. Réintroduire le précipité à l'étuve pendant 3 heures ;
12. Refroidir au dessiccateur pendant 30 minutes ;
13. Peser le précipité sec ; S'assurer que la masse est constante.

#### 3.4 PROCEDURE DE SEPARATION

1. Poser la bouteille avec l'extrait de NaOH sur un agitateur magnétique ;
2. Introduire l'électrode de pH dans la bouteille ;
3. Ajouter progressivement (goutte à goutte) de l'HCl 6M à l'aide d'une burette jusqu'au pH 1,5. L'acidification de l'extrait provoque la précipitation d'une portion de la matière organique. Le précipité ainsi formé a une couleur qui peut varier de marron foncé jusqu'à noir et il est nommé AH (acides humiques). Le surnageant a une couleur jaunâtre et il est nommé AF (acides

fulviques).

4. Noter les observations (couleur, consistance, etc.) au cahier de laboratoire ;
5. Centrifuger à 9000 rpm pour 15 minutes pour séparer les acides humiques et les acides fulviques ;
6. Décanter avec attention et garder le surnageant (les acides fulviques) dans une bouteille de 250 ml (AF) ; Mesurer le volume ;
7. Déterminer la teneur en eau du précipité (acides humiques) conformément aux étapes 12 - 19 de la section 3.3.2 ; Noter le poids sec : (C).

#### 4 RÉFÉRENCES

SOIL SAMPLING AND METHODS OF ANALYSIS, Chap. *Soil Humus Fractions*. Lewis Publisers, 1993, p. 391-395.

#### 5 CALCULS

Les calculs sont faits par bilan de masse.

A - poids de tourbe humide ;

A' - poids de tourbe sèche ;

A'' - poids de tourbe après prétraitement ;

B - poids des humines secs ;

C - poids des acides humiques secs ;

X - poids des débris secs.

##### Calculs :

$$(1) X = A' - A''$$

$$(2) \% \text{ de débris} = 100 * X/A'$$

$$(3) \% \text{ de humines} = 100 * B/A'$$


$$(4) \% \text{ des acides humiques} = 100 * C/A'$$

$$(5) \% \text{ des acides fulviques} = 100 - \% \text{ de débris} - \% \text{ de humines} - \% \text{ des acides humiques}$$

## **ANNEXE V**

### **Constitution des sols synthétiques**

---

<div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p>Chaire industrielle CRSNG en assainissement et gestion des sites</p> </div> <div style="margin-left: 20px;"> <p><b>PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL</b></p> </div> </div>	
Protocole # : 35 - E	Nombres de pages : 3
Version : 1/1	Date : août 1999 – septembre 1999
Auteur(s): <u>Cristina Balasoiu</u> <hr/> <hr/>	
Approuvé par : <u>Gérald Zagury</u> <hr/> <hr/> <hr/>	Signatures : <span style="float: right;">Date :</span> <input checked="" type="checkbox"/> <hr/> <input type="checkbox"/> <hr/> <input type="checkbox"/> <hr/>

Titre : <b>Constitution des sols synthétiques</b>  
Mots clés : <b>sol synthétique, sol artificiel</b>  

## 1 OBJECTIF(S)

Ce protocole a pour but la description des manipulations à effectuer pour composer les 9 types de sols utilisés dans le cadre de ce projet.

## 2 MATÉRIELS

- matériel nécessaire pour déterminer la teneur en eau selon le protocole A 7 ;
- 4 coupelles de plastique ;
- 4 bêchers de pesée ;
- 1 balance analytique (précision : 0,01) ;
- 1 balance (précision : 0,01) ;
- 9 contenants (en verre ou en plastique) pour les sols synthétiques ;
- limon préparé conformément au protocole 35 – A ;
- sable préparé conformément au protocole 35 – B ;
- tourbe préparée conformément au protocole 35 – C ;
- kaolinite pure (EPK, *Sial*) ;

## 3 MÉTHODOLOGIE

Les sols utilisés dans le cadre de ce projet contiennent du sable, du limon, de l'argile et de la matière organique. Les contraintes sur chacune des composants du mélange sont les suivantes : sable (30% - 69,5%), limon (25%), argile (5% - 30%) et matière organique (0,5 % - 15%).

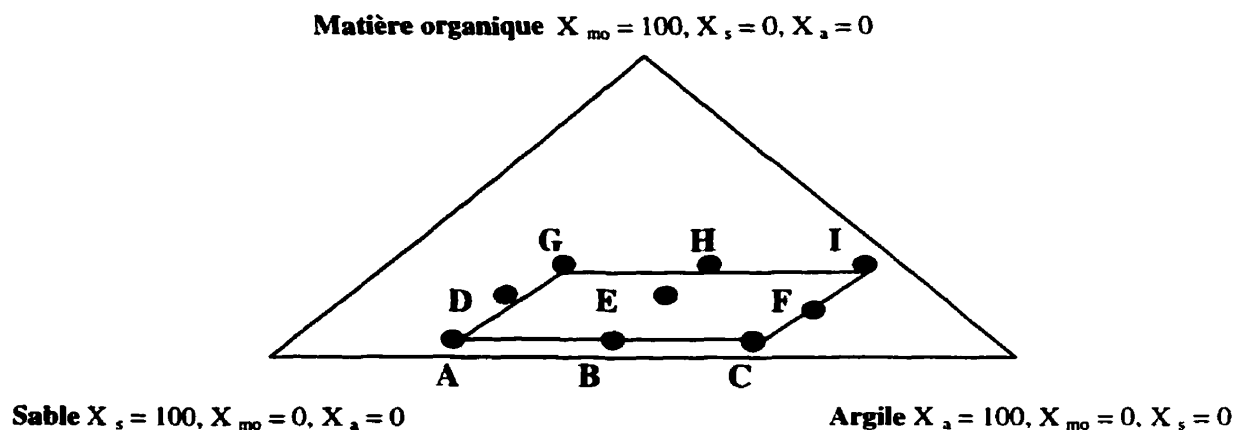
À l'aide du logiciel STATISTICA (la section *Design for constrained mixtures and surfaces* du module *Experimental design*) neuf points expérimentaux ont été proposés, dont les coordonnées sont détaillées dans le tableau 1 :

Tableau 1. Composition des 9 types de sol (% p/p)

Type de sol	Kaolinite	Matière organique	Sable	Limon
<b>SOL A</b>	5	0,5	69,5	25
<b>SOL B</b>	17,5	0,5	57	25
<b>SOL C</b>	30	0,5	44,5	25
<b>SOL D</b>	5	7,75	62,25	25
<b>SOL E</b>	17,5	7,75	49,75	25
<b>SOL F</b>	30	7,75	37,25	25
<b>SOL G</b>	5	15	55	25
<b>SOL H</b>	17,5	15	42,5	25
<b>SOL I</b>	30	15	30	25

L'emplacement des 9 points dans l'espace expérimental proposé est montré dans la figure 1.

**Figure 1. Espace expérimental**



Où :  $X_s$  = concentration maximale de sable (% de masse) ;  
 $X_{mo}$  = concentration maximale de matière organique (% de masse) ;  
 $X_a$  = concentration maximale d'argile (% de masse).

La méthodologie développée a pour but d'assurer une bonne homogénéité des sols. Ainsi, il est recommandé de constituer de faibles quantités de sols (100 g ou moins). La méthodologie est décrite ci-dessous :

- Faire le poids sec des composants selon le protocole A 7 ;
- Identifier chacun des neuf contenants pour mettre les sols synthétiques ;
- Calculer l'humidité des composants purs et déterminer les quantités de composants purs nécessaires pour constituer la quantité désirée de sol en fonction son teneur en eau. Si la teneur en eau est très faible ( $< 0,05\%$ ) elle ne sera pas prise en considération ;
- Ajouter l'argile la première dans chaque pot ;
- Ajouter le sable et mélanger vigoureusement pour éviter la formation d'agglomérations d'argile ;
- Ajouter la tourbe et mélanger vigoureusement. Attention !!! La tourbe est très fine et elle peut s'élever dans l'air et nuire à l'opérateur ;
- Ajouter le limon et mélanger vigoureusement ;
- Agiter le sol pendant 24 heures sur l'agitateur à culbutage à faible vitesse (50 rpm)

#### 4 RÉFÉRENCES


Logiciel STATISTICA, *Experimental Design*, volume IV, 1995, p. 4177

## **ANNEXE VI**

### **Détermination du pH des composants purs et des sols synthétiques**

---



		<b>PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL</b>	
<b>Protocole # : 35 – F</b>		<b>Nombres de pages : 3</b>	
<b>Version : 2/2</b>		<b>Date : septembre 1999 – octobre 1999</b>	
<b>Auteur(s):</b> Cristina Balasoiu <hr/> <hr/>			
<b>Approuvé par :</b> Gérald Zagury <hr/> <hr/> <hr/>		<b>Signatures :</b> <input checked="" type="checkbox"/> <hr/> <input type="checkbox"/> <hr/> <input type="checkbox"/> <hr/>	
		<b>Date :</b> <hr/> <hr/>	
<b>Titre : Détermination du pH des composants purs et des sols synthétiques</b> <hr/> <hr/> <hr/>			
<b>Mots clés :</b> sol synthétique, pH <hr/> <hr/> <hr/>			

## **1 OBJECTIF(S)**

Le but de ce protocole est de déterminer le pH des composants purs utilisés pour la constitution des sols synthétiques et de chacun des neuf sols synthétiques.

Tous les essais sont faits en duplicata.

## **2 MATÉRIELS**

- 15 g de chacun des neuf sols synthétiques ;
- 15 g kaolinite ;
- 15 g sable ;
- 15 g limon ;
- 3 g tourbe ;
- 26 bouteilles à centrifugeuse (50 ml) ;
- 1 agitateur type Wrist Action ;
- 1 pH – mètre ;
- 1 minuteur de laboratoire ;
- 1 balance analytique ;
- eau distillée à pH 7.

## **3 MÉTHODOLOGIE**

La méthodologie est décrite ci-dessous :

### **A). Les sols synthétiques et les composants purs**

1. Placer 5 g de sol dans une bouteille à centrifugeuse et ajouter 20 mL d'eau deionisée, pH 7, (taux sol : solution 1 : 4.)
2. Agiter pendant 30 minutes sur l'agitateur Wrist Action ;
3. Laisser reposer pour 48 heures ;
4. Lire le pH après 24 et 48 heures. Si le pH varie de plus de 0,3 unités de pH, la valeur du pH à 48 heures est considérée, sinon la valeur du pH à 24 heures.

### **B). La tourbe**

Le pH de la tourbe a été déterminé selon la procédure générale décrite ci-dessus, mais, parce qu'il est un matériel bien différent, un autre taux sol : solution a été utilisé (1 : 16).

- Placer 1 g de tourbe dans une bouteille à centrifugeuse ;
- Ajouter 16 mL d'eau deionisée ;
- Suivre les étapes 2-4 de la section précédente ;

**NOTE :** Ce protocole suit la méthodologie utilisée pour déterminer le potentiel redox du sol, la capacité tampon du sol et l'ajustement du pH en ce qui concerne la quantité utilisée, le taux sol : solution = 1 : 4, les périodes d'agitation et de repos pour permettre aux solutions des sols d'atteindre l'équilibre. Ainsi on a la possibilité de comparer les résultats.


## **4 RÉFÉRENCES**

ASTM D 2976 – 1996, Standard Test Method for pH of Peat Materials, vol. Soil and Rock, p. 288 ;  
ASTM D 4972 – 95a, Standard Test Method for pH of Soils, vol. Soil and Rock, p. 27 ;  
Protocole Standard d'Opération A5 : Détermination du pH d'un sol.

## **ANNEXE VII**

### **Augmentation du pH d'un sol synthétique**

---

<p>Chaire industrielle CRSNG</p> 	<p><b>PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL</b></p>	
<p>Protocole # : <b>35 - G</b></p>	<p>Nombres de pages : 3</p>	
<p>Version : 2/2</p>	<p>Date : octobre 1999- décembre 1999</p>	
<p>Auteur(s): <u>Cristina Balasoiu</u></p> <p>_____</p> <p>_____</p>		
<p>Approuvé par :</p> <p><u>Gérald Zagury</u></p> <p>_____</p> <p>_____</p> <p>_____</p>	<p>Signatures : _____ Date : _____</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> _____</p> <p><input type="checkbox"/> _____</p> <p><input type="checkbox"/> _____</p>	
<p>Titre : Augmentation du pH d'un sol synthétique</p> <p>_____</p> <p>_____</p>		
<p>Mots clés : sol acide, pH, carbonate de calcium, dissolution</p> <p>_____</p> <p>_____</p>		

## 1 OBJECTIF(S)

Dans le cadre du projet on utilise neuf types de sols synthétiques. Après avoir vérifié le pH on a constaté que six sols sont légèrement acides. Dans le cadre de ce projet on a imposé le pH à 5,5. Ce pH a été choisi car les plantes et les vers de terre ne peuvent pas survivre dans des sols trop acides. Les plantes peuvent survivre dans des sols avec des pH entre 5 – 7,5, alors que pour les vers de terre les valeurs acceptées sont entre 5,5 – 6,5. Les sols qui font l'objet de ce protocole sont les sols D, E, F, G, H et I.

L'objectif de ce protocole est d'augmenter le pH d'un sol synthétique qui est faiblement acide en ajoutant du carbonate de calcium solide (EPA, 1988, Spurgeon *et al.*, 1994, Marinussen *et al.*, 1997). Chaque essai sera fait en triplicata.

## 2 MATÉRIEL

- 50 g de chacun des sols ci-dessus mentionnés ;
- matériel nécessaire pour l'analyse de la teneur en eau selon le protocole A 7 ;
- matériel nécessaire pour l'analyse du pH selon le protocole 35 - F (variante 1/2) ;
- 10 g de carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ), (Anachemia, AC – 1940) ;
- 68 bouteilles à centrifugeuse (50 mL) ;
- 18 pots en verre (250 mL) ;
- 1 agitateur rotatif (55 rpm) ;
- 1 agitateur type *Wrist Action* ;
- 1 balance analytique de précision 0,001 ;

## 3 MÉTHODOLOGIE

Les proportions de carbonate de calcium (poids/poids) à essayer sont de 0,05% à 1 %. La méthodologie est la suivante :

- Mettre 50 g de sol dans chaque pot ; Noter la proportion du  $\text{CaCO}_3$  ajoutée ;
- Ajouter les quantités nécessaires de carbonate de calcium selon le tableau ;
- Placer les pots sur l'agitateur rotatif ;
- Laisser agiter les pots pendant 48 heures (à environ 35 rpm) ;
- Peser 10 g de (sol +  $\text{CaCO}_3$ ) dans une bouteille à centrifugeuse ;
- Ajouter 40 ml d'eau distillée, pH 7 ;
- Laisser équilibrer pour 24 heures ;
- Lire le pH.(protocole 35 F (variante 2/2))

Les quantités de carbonate de calcium solide à ajouter sont présentées dans le tableau suivant

Type de sol	Carbonate de calcium (g)								
	0,05 %	0,15 %	0,20 %	0,25 %	0,30 %	0,40 %	0,50 %	0,75 %	1 %
<b>Sol D</b>	0,025	0,075	0,100	0,125			0,250	0,375	
<b>Sol E</b>		0,075		0,125			0,250	0,375	
<b>Sol F</b>		0,075	0,100	0,125			0,250	0,375	
<b>Sol G</b>		0,075		0,125		0,200	0,250	0,375	0,500
<b>Sol H</b>					0,150	0,200	0,250	0,375	0,500
<b>Sol I</b>				0,125			0,250	0,375	

#### 4 RÉFÉRENCES

**EPA/600/3-88/029**, July 1988. Protocols for short term toxicity screening of hazardous waste site, Vers de terre, essais de toxicité aiguë ;

**MARINUSSEN, M.P.J.C., VAN DER ZEE, S.E.A.T.M., DE HAAN, F.A.M.**, 1997. Cu accumulation in *Lumbricus rubellus* under laboratory conditions compared with accumulation under field conditions, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 36, 17-26 ;

**SPURGEON, D.J.** 1994. Effects of Cd, Cu, Pb and on growth, reproduction and survival of the earthworm *Eisenia foetida* (Savigny) : Assessing the environmental impact of point-source metal contamination in terrestrial ecosystems, *Environmental Pollution*, 84, 123-130.

#### 5 RÉSULTATS


Les proportions nécessaires de carbonate de calcium pour ajuster le pH à 5,5 des sols synthétiques sont les suivantes :

<b>Sol D : 0,1 %</b>	<b>Sol E : 0,2 %</b>
<b>Sol F : 0,25 %</b>	<b>Sol G : 0,35 %</b>
<b>Sol H : 0,5 %</b>	<b>Sol I : 0,5 %</b>

## **ANNEXE VIII**

**Contamination artificielle d'un sol synthétique avec une solution  
d'arséniate de cuivre chromaté (CCA)**

---

<div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p>Chaire industrielle CRSNG en assainissement et gestion des sites</p> </div> <div style="margin-left: 20px;"> <h2 style="margin: 0;">PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL</h2> </div> </div>	
Protocole # : <b>35 - H</b>	Nombres de pages : 6
Version : 1/2	Date : novembre 1999 - décembre 1999
Auteur(s): <u>Cristina Balasoiu</u> <hr/>	
Approuvé par : <u>Gérald Zagury</u> <hr/> <hr/>	Signatures : <span style="float: right;">Date :</span> <input checked="" type="checkbox"/> <hr/> <input type="checkbox"/> <hr/> <input type="checkbox"/> <hr/>
Titre : Contamination artificielle d'un sol synthétique avec une solution d'arséniate de cuivre chromaté (CCA)	
Mots clés : CCA, sol synthétique, contamination artificielle	



## 1 OBJECTIF

Les sols synthétiques utilisés dans le cadre du projet sont contaminés artificiellement avec une solution d'arséniate de cuivre chromaté de concentration connue. Les sols contaminés seront soumis à des tests de toxicité avec l'orge *Hordeum vulgare* et avec le ver de terre *Eisenia foetida*.

La concentration de CCA à tester est choisie en fonction de la revue de littérature. Une seule étude (Yeates, 1994) existe sur la toxicité des trois métaux du CCA présents dans le sol. Des concentrations de 800mg/kg d'arsenic, de chrome et de cuivre, respectivement, inhibent toutes les activités biologiques du sol.

Avant de contaminer le sol, son pH est ajusté à 5,5 avec du carbonate de calcium solide, conformément au protocole expérimental 35 – G. Ainsi, le sol est contaminé avec une solution CCA et envoyé aux laboratoires CEAEQ pour les tests de toxicité. Les concentrations de métaux présents dans les 2214 ppm de CCA sont : 800 ppm As, 884 ppm Cr et 539 ppm Cu (le calcul est montré à la section no.5).

L'objectif principal de ce protocole est de déterminer une méthode de contamination afin d'assurer un contact plus étroit entre les particules du sol et le contaminant.

## 2 MATÉRIELS

- matériel nécessaire pour déterminer la teneur en eau selon le protocole A 7 ;
- matériel nécessaire pour l'ajustement du pH selon le protocole 35 – G ;
- matériel nécessaire pour la digestion totale selon le protocole 32 – D ;
- 1 centrifugeuse ;
- 1 balance analytique (précision 0,01) ;
- 1 bouteille en polycarbonate (500 ml) résistante à une vitesse de centrifugation de 11000 x g ;
- 3 bēchers (40 ml, 100, 500 ml) ;
- 1 pipette de 0,5 ml ;
- 2 ballon jaugé (100 mL) ;
- 1 pipette Pasteur ;
- 1 agitateur rotatif (55 rpm) ;
- filtres (0,45 µm) en polycarbonates ;
- 3 seringues en plastique (30 mL) ;
- 1 plat en pyrex ;

## 3 MÉTHODOLOGIE

Il est connu que l'adsorption des contaminants a lieu en deux temps : une phase initiale rapide est réversible, suivie par une période lente. La séparation entre les deux phases est arbitraire, mais dans plusieurs cas, elle a lieu quelques heures ou quelques jours après la contamination.

Afin d'avoir une évaluation correcte et réaliste des résultats des tests auxquels les sols contaminés sont soumis (l'extraction séquentielle sélective et les tests de toxicité), on essaye d'assurer un contact plus étroit entre les particules du sol et les molécules du contaminant. De plus, pour augmenter l'adsorption du contaminant sur le sol, on accorde une période de vieillissement plus grande à la contamination, soit 120 heures de contact.

### 3.1 PRÉTRAITEMENT

1. Ajuster le pH du sol à 5,5 (si nécessaire) conformément au protocole exp. 35 - G ;
2. Déterminer le poids sec du sol conformément au protocole expérimental A7 ;

3. Peser l'équivalent à 100 g de sol à la balance analytique et noter le poids ;
4. Mettre le sol dans une bouteille en polycarbonate ;
5. Parallèlement, si le pH de l'eau distillée n'est pas près de la neutralité, faire buller de l'air pendant 30 minutes ;
6. Ajouter 100 mL d'eau distillée dans un ballon jaugé, afin d'avoir un taux sol : solution = 1 : 1. L'humidification du sol permet aux particules de sol de reprendre les propriétés physiques qu'ils avaient avant le séchage (Hassan, 1996) ;
7. Ajouter l'eau et mélanger doucement avec le sol sans toucher le bouchon de la bouteille ;

### 3.2 ÉQUILIBRE

8. Entreposer le sol humide pour 24 heures (Hassan, 1996).

### 3.3 CONTAMINATION DU SOL

9. Ajouter 50 ml d'eau distillée dans ballon jaugé de 100 mL ;
10. Ajouter 0,378 mL CCA 55 % dans le ballon jaugé (le calcul est montré à la section no.5) ;
11. Compléter avec de l'eau distillée jusqu'au volume de 100 mL et mélanger la solution de CCA ;
12. Ajouter la solution de CCA dans la solution de sol obtenue au point 8 ;
13. Ajouter dans le même ballon jaugé 100 mL d'eau distillée et agiter ;
14. Ajouter le contenu du ballon jaugé dans la bouteille contenant de la solution de sol afin d'obtenir un taux final sol : solution = 1 : 3 ;
15. Mesurer le pH de la suspension du sol ;
16. Mettre deux couches de parafilm sur la bouteille et bien fermer le bouchon ;
17. Mettre une autre couche de parafilm au-dessus du bouchon ;
18. Agiter vigoureusement la bouteille contenant le sol et le contaminant ;

#### 19. Période de contact avec agitation

Poser la bouteille sur un agitateur rotatif (environ 55 rpm) et laisser agiter à la température de la pièce ( $21 \pm 2$  °C) pendant 24 heures. Plusieurs chercheurs (Carey, 1996, Darland, 1997, Davis, 1995) font des études d'adsorption des métaux en utilisant une période de 24 heures d'agitation. Cette période a été trouvée suffisante par Carey (1996) pour permettre aux trois métaux (l'arsenic, le chrome et le cuivre) d'atteindre l'équilibre d'adsorption.

L'adsorption est influencée par le type d'agitation, ainsi un contact complet entre particules de sol et le contaminant est assuré par une agitation plus vigoureuse (Carbonell Barrachina, 1996) ;

Tzou (1998) a montré que l'adsorption d'une forte concentration de chromate (100 mg/L) atteint l'équilibre seulement après 5 jours d'agitation. L'équilibre est atteint en 3 jours pour des concentrations plus faibles (5 – 40 mg/L).

#### 20. Période de contact sans agitation (test préliminaire)

- Enlever la bouteille de l'agitateur et la laisser à la température de la pièce au repos pendant 5 jours (120 heures). Plusieurs chercheurs ne laissent pas une période de repos, seul Tongbin (1994) après une agitation de 4 heures laisse le sol contaminé se reposer pendant 24 heures. Aide (1992) a laissé équilibrer sans agitation différentes concentrations de chromate pendant plus de 10 jours.
- Prendre 10 ml suspension de sol après 6, 24 et 48 heures de repos afin de déterminer le taux d'adsorption des métaux en fonction de temps ;

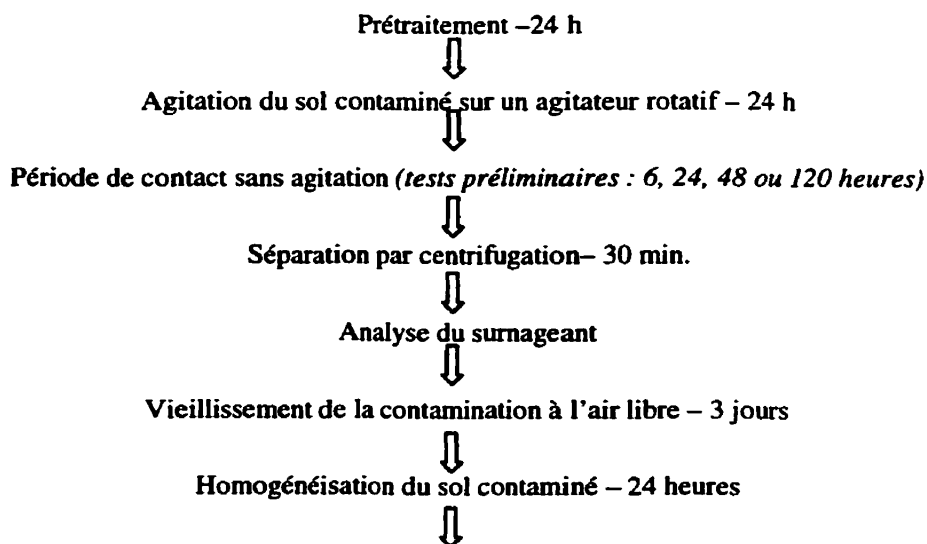
- Filtrer la suspension (0,45  $\mu\text{m}$ ) et faire analyser pour l'arsenic, le chrome et le cuivre ;

### 3.4 VIEILLISSEMENT DE LA CONTAMINATION

L'analyse du cuivre du chrome et de l'arsenic (les résultats sont montrés à la fin de ce protocole) présents dans la solution de sol obtenue au point 20 a démontré que la concentration des métaux diminue avec le temps. Donc, une période plus longue de contact sans agitation sera allouée, soit 120 heures.

21. Après la période de contact sans agitation centrifuger le sol à 10 000 rpm (4 000 x g) pour 30 minutes. Cette vitesse permet d'éviter les pertes des particules colloïdales (Zachara, 1989, Hassan, 1996)
22. Prélever le surnageant avec attention à l'aide d'une pipette ;
23. Filtrer le surnageant (filtre de 0,45  $\mu\text{m}$ ) à l'aide d'une seringue de 30 mL ;
24. Faire analyser le surnageant. Noter la concentration de métaux (As, Cr, et Cu) qui se trouvent dans la solution ;
25. Transférer le culot dans un plat en pyrex en couche très fin et entreposer le à la température de la pièce ( $21 \pm 2^\circ\text{C}$ ) jusqu'au moment qu'il soit sec (environ 3 jours) ;
26. Déterminer la concentration de métaux présents dans le sol par digestion totale selon le protocole expérimental 32 D ;
27. Déterminer le poids sec du sol contaminé. Il est fortement possible que le sol soit sec
28. Mesurer le pH du sol contaminé ;
29. Ajuster le pH du sol s'il est au-dessous de 5,5 avec du carbonate de calcium selon le protocole 35 – G 2 ;
30. Transférer le sol sec contaminé à l'aide d'une spatule en téflon dans une bouteille en polycarbonate ;
31. Poser la bouteille sur l'agitateur rotatif (environ 55 rpm) et laisser agiter à la température de la pièce ( $21 \pm 2^\circ\text{C}$ ) pendant 24 heures pour permettre l'homogénéisation des particules de sol ;
32. Placer le sol sec contaminé dans un contenant (selon les spécifications du CEAEQ) et envoyer au CEAEQ pour les analyses écotoxicologiques.

### 3.5 SCHEMA D'OPERATION



## Analyse du sol contaminé par digestion totale



Test de toxicité – 14 jours

**4 RÉFÉRENCES**

1. ASTM D 1625, 1997. Standard Specification for Chromated Copper Arsenate
2. CAREY, P.L., MCLAREN, R.G., ADAMS, J.A., 1996. Sorption of cupric, dichromate and arsenate ions in some New Zealand soils, *Water, Air and Soil Pollution*, **87**, 189 – 203 ;
3. CEAEQ, Christian Bastien, E-mail, 26 novembre 1999 ;
4. CARBONELL BARRACHINA, A.A., BURLO CARBONELL, F.M., MATAIX BENEYTO, J.J., 1996, Arsenite adsorption and desorption by calcareous soil. II. Equilibrium data : Isotherms, *Agrochimica*, **XL – N.2-3**, 79 – 84 ;
5. DARLAND, J.E., INSKEEP, W.P., 1997. Effects of pH and phosphate competition on the transport of arsenate, *Journal of Environmental Quality*, **26**, 1133 – 1139 ;
6. DAVIS, A., OLSEN, R., 1995. The geochemistry of chromium migration and remediation in the subsurface, *Ground Water*, **33 (5)**, 759 – 768 ;
7. HASSAN, S.M., GARRISON, A.W., 1996. Distribution of chromium species between soil and porewater, *Chemical Speciation and Bioavailability*, **8 (3/4)**, 85 – 103 ;
8. TONGBIN, C., 1994. Arsenate adsorption in soil and its mechanism, *China Environmental Science*, **5(1)**, 85 – 91 ;
9. TZOU, Y.M., CHEN, Y.R., WANG, M.K., 1998, Chromate sorption by acidic and alkaline soils, *Journal of Environmental Science and Health*, **A33 (8)**, 1607 - 1630 ;
10. ZACHARA, J.M., AINSWORTH, C.C., COWAN, C.E., RESCH, C.T., (1989), Adsorption of chromate by subsurface soil horizons, *Soil Science Society of America. Journal*, **53**, 418 – 427 ;
11. YEATES, G.W., ORCHARD, V.A., SPEIR, T.W., HUNT, J.L., HERMANS, M.C.C. 1994. Impact of pasture contamination by copper, chromium, arsenic timber preservative on soil biological activity, *Biology and Fertility of Soils*, **18**, 200 – 208 ;
12. YONG, R.N., PHADUNGCHEWIT, Y., 1993. pH influence on selectivity and retention of heavy metals in some clay soils, *Canadian Geotechnical Journal*, **30**, 821 – 833 ;

**5 RÉSULTATS ET RECOMMANDATIONS****Calcul de la quantité nécessaire de sols pour les tests**

Selon Christian Bastien du CEAEQ, pour les tests vers de terre le besoin de sol sec contaminé au CCA est de 1700 g, alors que pour le test de germination et croissance le besoin est de 500 g. Le besoin pour les tests de toxicité est de 2200 g sol sec contaminé. Il faut ajouter 200 g de sol pour d'autres tests (pH, teneur en eau, ESS).

**Calcul des quantités des sols à contaminer par lot**

L'agitateur rotatif a 14 places ..... 14 places \* 100 g sol = 1400 g sol contaminé

Il est impossible de contaminer 2400 g de sol dans le même lot et il faut le partager en 2 jours.

Ainsi : jour 0 lot no.1 : 12 \* 100 g = 1200 g sol

jour 1 lot no.2 : 12 \* 100 g = 1200 g sol

Parce qu'il y a une différence de temps entre les lots de 24 heures, à la fin du processus de contamination des sols, le lot no 1 est entreposé à 4 °C jusqu'au lot no 2 soit prêt.

Ainsi, tous lots de sol contaminé au CCA seront mélangés et bien homogénéisés avant d'être envoyés

au CEAEQ.

### 5.3 Calcul de la quantité nécessaire de solution de CCA 55 % à ajouter dans le sol

Selon ASTM D 1625 la composition du CCA pur (poids/poids) est :

34 %  $\text{As}_2\text{O}_5$   
47,25 %  $\text{CrO}_3$   
19 %  $\text{CuO}$

#### Dans la solution de CCA 55 % (poids/poids)

Densité du CCA 55 % = 1733 g/L

55 g CCA pur ..... 100 g solution de CCA

Le volume occupé est :  $v = m/\rho = 100 / 1733 = 0,0577 \text{ L} = 57,7 \text{ mL}$  solution de CCA

Dans 55 g CCA pur il y a

$55 * 0,34 = 18,7 \text{ g } \text{As}_2\text{O}_5$   
 $55 * 0,4725 = 26 \text{ g } \text{CrO}_3$   
 $55 * 0,19 = 10,3 \text{ g } \text{CuO}$

#### Dans le sol (1000 g)

Concentration d'arsenic dans le sol = 800 mg As/kg sol sec

Masse moléculaire de  $\text{As}_2\text{O}_5 = 230$

Masse moléculaire de  $\text{CrO}_3 = 100$

Masse moléculaire de  $\text{CuO} = 79,54$

La quantité de  $\text{As}_2\text{O}_5$  qui contient 0,8 g As est  $(0,8 * 230) / 150 = 1,2266 \text{ g}$

**Le volume de CCA 55 % à ajouter dans les 1000 g de sol est :  $(57,7 * 1,2266) / 18,7 = 3,78 \text{ mL}$**

La concentration des autres composés (chrome et cuivre) :

Dans 3,78 mL on a :  $(3,78 * 26) / 57,7 = 1,70 \text{ g } \text{CrO}_3$

$(3,78 * 10,3) / 57,7 = 0,67 \text{ g } \text{CuO}$


La concentration de **chrome** qui se trouve dans 1,7 g  $\text{CrO}_3$  est  $(1,7 * 52) / 100 = 0,884 \text{ g} = 884 \text{ ppm}$

La concentration de **cuivre** qui se trouvent dans 0,67 g  $\text{CuO}$  est  $(63,5 * 0,67) / 79,5 = 0,53 \text{ g} = 530 \text{ ppm}$

**Donc, dans le sol il y a 2214 ppm CCA pur.**

#### Dans le sol (100 g)

**Le volume de solution de CCA 55 % à ajouter dans le sol est dix fois plus faible, soit 0,378 mL.**

<div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  </div> <div style="margin-left: 20px;"> <b>PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL</b> </div> </div>	
Protocole # : <b>35 - H</b>	Nombres de pages : 3
Version : 2/2	Date : janvier 2000- février 2000
Auteur(s): Cristina Balasoiu <hr/> <hr/>	
Approuvé par : Gérald Zagury <hr/> <hr/> <hr/>	Signatures : <span style="float: right;">Date :</span> <input checked="" type="checkbox"/> <hr/> <input type="checkbox"/> <hr/> <input type="checkbox"/> <hr/>
Titre : Contamination artificielle d'un sol synthétique avec une solution d'arséniate de cuivre chromaté (CCA)	
Mots clés : CCA, sol synthétique, contamination artificielle	

## 1. OBJECTIF(S)

L'objectif de ce protocole est de déterminer une méthode de contamination un sol avec une solution de d'arséniate de cuivre chromaté (CCA).

## 2. MATÉRIELS

- matériel nécessaire pour contaminer un sol synthétique selon le protocole 35 – H 1

## 3. MÉTHODOLOGIE

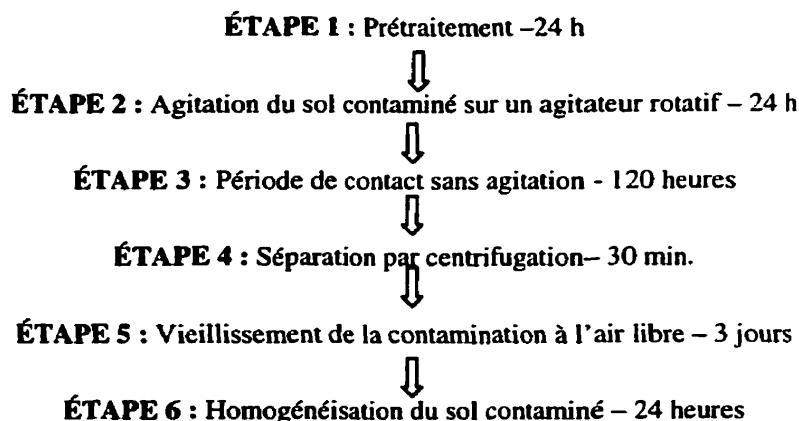
Le présent protocole suit la même méthodologie que le protocole 35 – H 1. Le calcul du volume nécessaire de solution de CCA pour contaminer le sol E afin d'avoir 2214 ppm CCA dans le sol a été basé sur les moyennes des données présentes dans la fiche technique du produit. L'analyse de la solution de CCA a montré que les concentrations des oxydes de métaux ont été sous-estimées. Un nouveau calcul est fait pour déterminer la concentration réelle des oxydes dans la solution de CCA et dans le sol. Le calcul est montré dans la section annexes.

Dans ce protocole, le sol est contaminé avec le même volume que dans la variante précédente, soit 0,378 mL/100 g sol sec.

L'analyse du surnageant de l'étape de contact sans agitation a démontré que la concentration du contaminant du présent en solution diminue avec le temps. Donc, on a choisi la période de contact sans agitation de 120 heures.

### 3.1 Schéma d'opération

Le schéma d'opération est valable pour tous les sols.



## 4. ANNEXES: MODIFICATIONS

Selon ASTM D 1625 le CCA pur contient entre :

30,0 – 38,0 %  $\text{As}_2\text{O}_5$

44,5 – 50,5 %  $\text{CrO}_3$

17,0 – 21,0 %  $\text{CuO}$

Selon les résultats de l'analyse de CCA les concentrations de ses composants sont les suivantes :

As : 260000 mg/L ;

Cr : 260000 mg/L ;

Cu : 160000 mg/L ;

La concentration des oxydes est la suivante :

As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> :  $(260000 \cdot 230/150) = 398666 \text{ mg/L}$  ;

CrO<sub>3</sub> :  $(260000 \cdot 100/52) = 500000 \text{ mg/L}$  ;

CuO :  $(160000 \cdot 79,54/63,54) = 200289 \text{ mg/L}$  ;

La concentration de la solution de CCA est la suivante :

CCA :  $398666 + 500000 + 200289 = 1098955 \text{ mg/L}$

Le CCA pur contient (en poids):

36,28 % As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ;

45,50 % CrO<sub>3</sub> ;

18,22 % CuO ;

#### Détermination de la concentration réelle de la solution de CCA

La masse volumique du CCA = 1833,8 g/L (1833,8 g solution de CCA dans 1000 mL )

La concentration de CCA (poids/poids) est  $(1.098,9562 \cdot 100)/1833,8 = 60 \%$

#### Dans la solution de CCA 60 % (p/p)

60 g CCA pur ..... 100 g solution

Le volume occupé par 100 g solution de CCA est :  $100/1833,8 = 0,05354 \text{ L} = 54,53 \text{ mL sol}$

Dans 60 g CCA pur il y a :

$60 \cdot 0,3628 = 21,7680 \text{ g As}_2\text{O}_5$  ou 14,1965 g As

$60 \cdot 0,4550 = 27,300 \text{ g CrO}_3$  ou 14,1960 g Cr

$60 \cdot 0,1822 = 10,9320 \text{ g CuO}$  ou 8,7329 g Cu

Donc, dans 3,78 mL de solution de CCA il y a :

As :  $(3,78 \cdot 14,1965)/54,53 = 0,9840 \text{ g} = 984 \text{ mg}$  ;

Cr :  $(3,78 \cdot 14,1960)/54,53 = 0,9840 \text{ g} = 984 \text{ mg}$  ;

Cu :  $(3,78 \cdot 8,7329)/54,53 = 0,6053 \text{ g} = 605,3 \text{ mg}$

Les différences entre les deux protocoles sont les suivantes :

	Variante 1	Variante 2
concentration de la solution de CCA % (p/p)	55	60
masse volumique (g/L)	1733	1833
proportions d'oxydes (As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , CrO <sub>3</sub> , CuO) dans le CCA pur	34	36,28
% (p/p)	47,25	45,50
	19	18,22
concentration de métaux (As, Cr, Cu) dans le sol (mg/kg)	800	984
	884	984
	530	605,3



## **ANNEXE IX**

### **Méthode de détermination de la Capacité d'Échange Cationique (CEC)**

---



## 1 OBJECTIF

L'objectif principal de la CEC est d'estimer la quantité de cations échangeables dans le résidu minier. Celle ci nous permettra par la suite de connaître sa capacité de rétention ou de relargage des métaux lourds.

## 2 PRINCIPE

La méthode de détermination de la CEC est simple, elle s'effectue en trois étapes. La première étape consiste à enlever les cations échangeables adsorbés sur le résidu et les remplacer par le sodium ( $\text{Na}^+$ ) et cela par un premier lavage avec la solution d'acétate de sodium ( $\text{NaOAc}$ ). La deuxième étape est un lavage successif du résidu avec l'alcool isopropylique pour enlever l'excès de sodium. Enfin, la troisième étape est un dernier lavage qui consiste cette fois ci à récupérer le sodium en le remplaçant par l'ion ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ) contenu dans la solution d'acétate d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{OAc}$ ). Le sodium qui a occupé les sites vacants des cations échangeables est ensuite dosé par absorption atomique.

## 3 MATÉRIEL ET RÉACTIFS

### 3.1 MATÉRIELS

**Note :** La verrerie et les tubes à centrifugeuse doivent être préalablement lavés à l'acide ;

**Procédure :** Faire un premier trempage dans l'acide nitrique (10%) (laisser environ 3 heures), ensuite rincer 3 fois à l'eau distillée et 3 fois à l'eau purifiée. Refaire un deuxième trempage toujours dans l'acide nitrique (10 %) (Laisser environ 3 heures), puis rincer 3 fois à l'eau distillée et 3 fois à l'eau purifiée.

- Balance de 0.01 de précision ;
- Agitateur de type Wrist action et de marque Burrel ;
- Centrifugeuse ;
- Agitateur magnétique ;
- Barreau magnétique ;
- Cylindre gradué de 50 ml ;
- Tubes à centrifugeuse 50 ml en polypropylène de base ronde et de col étroit.
- Pipettes neuves et stériles 10 ml (jetables) (ne pas laver à l'acide) ;
- Pipette 50 ml ;
- Spatules en acier inoxydable ;
- Bouteilles en HDPE ou en PE (pour l'entreposage des solutions finales) ;
- Bêcher en verre 500 ml ;
- Poire à pipette ;
- Pipetman 1ml ;
- pH mètre ;
- Ballon volumétrique (100, 1000 et 2000 ml).

### 3.2 RÉACTIFS

- Acétate de sodium  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ou bien Acétate de sodium anhydre  $\text{CH}_3\text{COONa}$  ;
- Acide acétique glacial (99.5%) ;
- Eau purifiée (eau nanopure, résistivité  $\geq 18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ ) ;
- Solution de  $\text{NaOH}$ , 10 N ;
- Hydroxyde d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) ;

- Alcool isopropylique 99% ;
- Acide nitrique 10% ( $\text{HNO}_3$ ) ;
- Acétate d'ammonium  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  (au cas où vous choisissez la deuxième possibilité de préparer l'acétate d'ammonium 1 N).

#### 4 MÉTHODOLOGIE

##### 4.1 PRÉPARATION DES SOLUTIONS :

**Acétate de sodium ( $\text{NaOAc}$ ), 1 N :** Peser 136 g de  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ou bien 82 g d'acétate de sodium anhydre ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) dans un ballon de 1000 ml. Dissoudre avec 500 ml d'eau purifiée, puis agiter la solution sur l'agitateur magnétique pendant 15 mn, mettre le chauffage à 4 (ceci va permettre d'accélérer la dissolution des cristaux). Une fois que la solution est bien homogène, compléter jusqu'à 980 ml. Le pH de cette solution doit être 8.2. Au besoin, ajouter quelques gouttes d'acide acétique ou bien d'une solution de  $\text{NaOH}$  (selon le cas) pour ramener la solution d'acétate de sodium à  $\text{pH}=8.2$ . Lorsque le pH devient égal à 8.2 compléter la dilution jusqu'au volume de 1000 ml.

**Acétate d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{OAc}$ ) 1 N :** Dans un ballon volumétrique de 2000 ml, mesurer 114 ml d'acide acétique glacial (99.5%) à l'aide des pipettes de 50 et 10 ml. Ajouter environ 1000 ml d'eau purifiée, ensuite ajouter 138 ml d'hydroxyde d'ammonium concentré ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ). Compléter avec de l'eau purifiée jusqu'au volume de 1980 ml. Vérifier le pH pour la solution résultante. Rajouter au besoin du ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) ou de l'acide acétique glacial pour obtenir une solution de  $\text{pH} = 7$ , puis compléter jusqu'au volume 2000 ml avec de l'eau purifiée.

**Acétate d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{OAc}$ ) 1 N (deuxième possibilité) :**

Il y a une autre façon plus simple de préparer la solution d'acétate d'ammonium 1 N. Peser 77.08 g de  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  dans un ballon volumétrique de 1000 ml, dissoudre avec environ 300 ml d'eau purifiée ensuite compléter avec de l'eau purifiée jusqu'à environ 980 ml. Lire le pH de la solution résultante. Rajouter au besoin du ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) ou de l'acide acétique glacial pour obtenir une solution de  $\text{pH} = 7.0$ , puis compléter jusqu'au volume 1000 ml avec de l'eau purifiée.

##### 4.2 PROCÉDURE D'EXTRACTION :

**Note: À réaliser en duplicata.**

1. Peser 4 g de résidu minier dans le tube à centrifugeuse.
2. Déterminer en parallèle sur un autre échantillon la teneur en eau (PSO A7), (les résultats seront exprimés en poids sec).
3. Mesurer 33 ml de la solution  $\text{NaOAc}$  1 N dans un cylindre de 50 ml, ensuite les ajouter dans le tube à centrifugeuse. Fermer bien le tube puis agiter pendant 5 mn dans l'agitateur Wrist action à vitesse 5.
4. Centrifuger à 10,000 rpm jusqu'à ce que le surnageant soit clair (approximativement 10mn).
5. Pipetter le surnageant à l'aide des pipettes 10 ml et s'en défaire en évitant de prendre des particules de sols (prendre des pipettes neuves pour chaque échantillon). **NB :** pour pipeter le fond du tube utiliser le pipetman 1 ml.
6. Répéter les étapes 3, 4 et 5 deux autres fois.
7. Mesurer maintenant 33 ml d'alcool isopropylique 99% à l'aide du cylindre gradué 50 ml, ajouter les ensuite dans le tube à centrifugeuse. Fermer bien le tube puis agiter pendant 10 mn dans l'agitateur Wrist action à vitesse 5.
8. Faire exactement les étapes 4 et 5.
9. Refaire les étapes 7 et 8 deux autres fois.
10. Ajouter maintenant 33 ml de  $\text{NH}_4\text{OAc}$  1N, fermer bien le tube puis agiter pendant 5 mn dans l'agitateur Wrist action à vitesse 5.
11. Centrifuger à 10,000 rpm jusqu'à ce que le surnageant soit clair (approximativement 10 mn).

12. Retirer à l'aide des pipettes 10 ml le surnageant et le récupérer dans un ballon volumétrique de 100 ml (prendre des pipettes neuves pour chaque échantillon).
13. Répéter les étapes 10, 11 et 12 deux autres fois en additionnant les surnageants de l'étape 12 dans le même ballon de 100 ml.
14. Diluer la solution récupérée dans le ballon jusqu'au volume exact de 100 ml avec la solution de  $\text{NH}_4\text{OAc } 1N$ , (car le volume total récupéré sera inférieur à 100 ml).
15. Le sodium Na est dosé par absorption atomique.

## 5 CALCUL

$$CEC = \left( \frac{a}{10} \right) \times \left( \frac{1}{23} \right) \times \left( \frac{100}{b} \right) \quad [meq / 100g \text{ residu sec}]$$

Où,

- a = Concentration de sodium (mg/l);  
b = Masse du résidu sec (g).

## Remarques

- Ne pas laisser les solutions de sodium dans les ballons volumétriques une fois l'expérience finie, entreposer les dans des bouteilles en HDPE ou en PE à 4 °C et doser les à l'absorption atomique le plutôt possible.
- On peut réaliser l'expérience de la CEC pour 4 échantillons en duplicata en même temps, mais pas plus, car on ne peut utiliser que 8 tubes à centrifugeuse à la fois.

## 6 RÉFÉRENCES

Chapman, H.D. 1965. Cation exchange capacity. Methods of soil analysis, part 2. Chemical and microbiological properties, 891-901.  
Bower, C.A., Reitmeir, R.F., and Fireman, M. 1952. Exchangeable cation analysis of saline and alkali soils. *Soil Science*, A : 63-79.

## 7 RECOMMANDATIONS


La détermination de la CEC est une expérience délicate à réaliser. Pour ce faire, il faut toujours s'assurer qu'au moment de pipeter le surnageant, les particules de résidu ne soient pas prises.

- Il est recommandé de réaliser cette expérience en duplicata ou en triplicata pour pouvoir comparer vos résultats. Pour réaliser cette expérience en triplicata vous ne pouvez l'effectuer que sur 2 échantillons à la fois, car l'espace dans la centrifugeuse est disponible uniquement pour 8 tubes. Par contre vous pouvez l'effectuer sur 4 échantillons si vous décidez de la faire en duplicata.
- Il est à conseiller d'envoyer avec les échantillons pour le dosage du sodium un blanc (juste de l'eau purifiée), et une solution dont la concentration en Na est connue (préparée avec du NaCl).
- Si vous avez plusieurs échantillons à faire en même temps, utilisez des pipettes propres (jetables) pour chacun des échantillons et pour chacun des répliqués.

## **ANNEXE X**

### **Détermination de la matière organique par combustion à 550 °C**

---

		<b>PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL</b>	
<b>Protocole # :</b> P33-A		<b>Nombres de pages :</b> 3	
<b>Version :</b> 2/2		<b>Date :</b> 08/06/99	
<b>Auteur(s):</b> Jean-Philippe Bertrand Kahina Oudjehani			
<b>Approuvé par :</b> Gérard Zagury Sandra Estrela		<b>Signatures :</b> <b>Date :</b> <input checked="" type="checkbox"/> _____ <input checked="" type="checkbox"/> _____ <input type="checkbox"/> _____	
<b>Titre :</b> Détermination de la matière organique par combustion à 550°C.			
<b>Mots clés :</b> Matière organique, matière volatile, cendres, résidu.			

## 1 OBJECTIF

La méthode de détermination de la matière organique par combustion du résidu à 550°C permet de déterminer le pourcentage des cendres (matière minérale). Cette donnée est ensuite utilisée pour calculer le pourcentage de la matière organique contenue dans le résidu. L'étape de séchage à 105°C permet également de déterminer le pourcentage d'eau.

## 2 MATÉRIELS

- Four à 550 °C ;
- Creuset en porcelaine, 30 ml résistant à des températures élevées, préalablement nettoyé ;
- Dessiccateur ;
- Balance analytique (précision de 0.0001 g) ;
- Spatule, cuillère, etc. (propres) ;
- Four réglable à une température constante et uniforme de 105 °C ± 5 °C ;
- Gants de protection contre la chaleur ;
- Paire de pinces en acier à long manche.

## 3 MÉTHODOLOGIE

### À réaliser en duplicata

16. Peser environ précisément 5 g de résidu dans un creuset de porcelaine préalablement pesé ;
17. Mettre à sécher dans le four à 105 °C pendant 12 h au minimum ;
18. Placer au dessiccateur pendant 30 mn au minimum ;
19. Peser le creuset ;
20. Remettre à l'étuve pour une période de deux heures et reprendre les étapes 3 et 4 ;
21. Reprendre l'étape 5 jusqu'à l'obtention d'un poids constant (différence de 5 mg au maximum) ;
22. Placer le creuset + résidu dans le four à 550 °C ;
23. Laisser l'échantillon dans le four pendant un minimum de 16 h ;
24. Placer l'échantillon dans le dessiccateur, le laisser au minimum 1 h ;
25. Peser l'échantillon après refroidissement dans le dessiccateur ;
26. Noter le poids creuset + cendres ;
27. Remettre l'échantillon dans le four à 550 °C pour environ 2 h ;
28. Répéter les opérations 9 à 11 ;
29. Si le poids entre la première pesée et la deuxième est constant (différence de 5 mg au maximum) passer aux calculs, sinon refaire les étapes 12 et 13 jusqu'à ce que le poids soit constant.

## 4 CALCULS

### 4.1 Calcul du % d'eau

$$\% \text{ d'eau} = [(a-c)-(b-c)]/(a-c) \times 100$$

Où, a = poids initial (g) du creuset + échantillon humide  
 b = poids final (g) du creuset + échantillons sec  
 c = poids du creuset vide

### 4.2 Calcul du % des cendres

$$\% \text{ Cendres} = [(a - c)/(b - c)] \times 100$$

Où, a = poids final (g) du creuset + cendres  
 b = poids initial (g) du creuset + résidu (séché à 105 °C)  
 c = poids (g) du creuset vide



#### 4.3 Calcul du % de la matière organique

$\% \text{ matière organique} = 100 - \% \text{ cendres (calculé dans 2)}$

**Notes :**

- Les poids sont notés à 0.0001 g près.
- Les creusets ne doivent pas être manipulés à main nues.
- Les manipulations dans le four à 550 °C se font à l'aide de gants de protection contre la chaleur et d'une paire de pinces à long manche.
- Avant de mettre l'échantillon dans le four à 550 °C, il est préférable de maintenir la température de celui-ci à 375 °C pendant 1 h. Ensuite mettre l'échantillon. Dans notre cas le four n'est pas réglable, donc il nous est impossible d'obtenir un profil de température.

#### 5 RÉFÉRENCES


ASTM D2974 1988 (Soil Sampling and Methods of Analysis. M.R. Carter (Ed) Canadian Society of Science.

Protocole P33-A version 1/2

## **ANNEXE XI**

### **Détermination de la capacité tampon du sol**

---

<p>Chaire industrielle CRSNG</p>  <p>en assainissement et gestion des sites</p>	<p><b>PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL</b></p>	
<p>Protocole # :P32-E</p>	<p>Nombres de pages : 4</p>	
<p>Version :01</p>	<p>Date :19/07/99</p>	
<p>Auteur(s):Jean-Philippe Bertrand</p> <p>_____</p> <p>_____</p>		
<p>Approuvé par :</p> <p>Gérald Zagury</p> <p>_____</p> <p>Sandra Estrela</p> <p>_____</p> <p>_____</p>	<p>Signatures :                      Date :</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> _____</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> _____</p> <p><input type="checkbox"/> _____</p>	
<p><b>Titre : Détermination de la capacité tampon du sol</b></p> <p>_____</p> <p>_____</p>		
<p><b>Mots clés : Capacité tampon, pH, sol.</b></p> <p>_____</p> <p>_____</p>		

## 1 OBJECTIF

L'objectif d'une mesure de la capacité tampon d'un sol est de déduire une indication de sa résistance à une variation de pH.

## 2 MATÉRIEL ET RÉACTIFS

### 2.1 MATÉRIEL (pour échantillons et trois blancs de méthode)

- Balance de 0.0001 g de précision ;
- Agitateur de type Wrist action ;
- Cinquante-six (56) tubes à centrifugeuse en plastique et bouchons ;
- Micropipette de 5 ml et embouts ;
- Pipette de mohl de 100 ml ;
- Pipette de mohl de 50 ml ;
- Pipette de mohl de 25 ml ;
- Un (1) ballon jaugé de 500 ml avec bouchon ;
- Six (6) ballons jaugés de 250 ml avec bouchons ;
- Deux (2) béchers de 150 ml ;
- Dessiccateur ;
- pH-mètre et standards ;
- Poire à pipette ;
- Six (6) spatules en téflon ;
- Six (6) coupelles en aluminium ;
- Bécher de 2 l ;
- Sept (7) béchers de 150ml.

### 2.2 RÉACTIFS

- Acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) concentré ;
- Acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) 0.01 M ;
- Acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) 0.02 M ;
- Acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) 0.05 M ;
- Acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) 0.1 M ;
- Acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) 0.2 M ;
- Acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) 0.5 M ;
- Acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) 1 M ;

## 3 MÉTHODOLOGIE

### 3.1 Préparation des solutions d'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ )

Les solutions sont préparées pour 18 échantillons et trois blancs de méthode.

La préparation des solutions acides requiert certaines précautions. Il faut travailler sous la hotte en tout temps, porter sarrau et lunettes de sécurité. Le port des gants protecteurs non sensibles à l'acide est recommandé. De plus, il ne faut JAMAIS VERSER DE L'EAU DANS UN ACIDE. Toujours verser de l'acide dans l'eau.

#### Préparation de l'eau osmosée

1. Standardiser le pH-mètre (PSO-A19) ;
2. Prendre le pH de 1.5 l d'eau osmosée dans un bécher de 2 l (PSO-A20) ;
3. Si le pH est inférieur à 6, buller avec de l'air pendant une période d'au moins 20 min ;
4. Prendre de nouveau le pH de l'eau ;
5. Répéter les étapes 3 et 4 si le pH de l'eau osmosée n'est toujours pas compris entre pH 6 et 7 ;

- Reprendre la préparation de l'eau osmosée lorsque toute la quantité préparée est épuisée (ne pas préparer une trop grande quantité d'eau osmosée pour éviter la dissolution du  $\text{CO}_2$  au contact de l'eau à l'air ambiant).

#### Acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ), 1M

- Verser environ 250 ml d'eau osmosée dans le ballon jaugé de 500 ml ;
- Mesurer à l'aide d'une pipette graduée (50 ml) 31,44 d'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) concentré et transvaser dans le ballon jaugé de 500 ml ;
- Compléter au trait de jauge avec de l'eau osmosée.

#### Acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) dilué

- Préparer les solutions d'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) dilué dans des ballons jaugés de 250 ml (contenant préalablement environ 100 ml d'eau osmosée) et en utilisant
- les instruments de mesure indiqués dans le tableau suivant :

**Tableau de préparation des standards d'acide nitrique**

Molarité de l'acide nitrique concentré (M) = 15,9		
Concentration (M)	Solution mère	Volume de la solution mère (ml)
1,0000	Acide nitrique concentré	31,44
0,5000	Acide nitrique 1 M	125,00
0,2000	Acide nitrique 1 M	50,00
0,1000	Acide nitrique 1 M	25,00
0,0500	Acide nitrique 1 M	12,50
0,0200	Acide nitrique 1 M	5,00
0,0100	Acide nitrique 1 M	2,50

- inst 1    Pipette de mohl de 50 ml  
 inst 2    Pipette de mohl de 100 ml (pipeter 2 fois avec 60 + 65 ml)  
 inst 3    Pipette de mohl de 25 ml  
 inst 4    Pipette automatique de 5 ml
- Compléter au trait de jauge des ballons avec de l'eau osmosée

### **3.2 Procédure de dosage (le protocole de dosage est donné pour un seul échantillon)**

#### **3.2.1 Pourcentage d'humidité dans le sol**

- Peser environ précisément 5 g de sol dans une coupelle en aluminium préalablement pesée et conditionnée à 105 °C (conditionnée : placer à l'étuve pendant une heure et refroidie au dessiccateur une demi-heure) ;
- Placer à l'étuve pour une période d'un minimum de douze heures ;
- Laisser refroidir au dessiccateur au minimum 30 min ;
- Peser à la balance analytique (précision 0.0001g) ;
- Replacer à l'étuve pour une période de 2 heures ;
- Laisser refroidir au dessiccateur au minimum 30 min ;
- Peser à la balance analytique (précision 0.0001 g)

8. Reprendre le cycle étuve, dessiccateur, peser jusqu'à l'obtention d'un poids constant (différence de 5 mg au maximum entre les pesées).

### 3.2.2 Mesure de la capacité tampon (blanc)

1. Numéroté huit (8) tubes à centrifugeuses de 50 ml en plastiques;
2. Placer dans le premier tube à centrifuge 10 ml d'eau osmosée à l'aide de la micropipette de 5 ml (2 x 5 ml) ;
3. Placer dans 7 tubes à centrifugeuse de 50 ml en plastique 10 ml de chacune des solutions acides préparées soit 1 M, 0.5 M, 0.2 M, 0.1 M, 0.05 M, 0.02 M et 0.01 M;
4. Mettre le bouchon et agiter vigoureusement à l'aide de l'agitateur Wrist action pour une période de trente minutes ;
5. Laisser reposer 24 heures (+/- une heure) puis prendre le pH (PSO-A20) ;
6. Laisser reposer à nouveau pendant 24 heures (+/- une heure) puis reprendre le pH (PSO-A20).

### 3.2.3 Mesure de la capacité tampon (échantillon)

1. Numéroter huit (8) tubes à centrifugeuse de 50 ml en plastique;
2. Peser dans les huit (8) tubes à centrifugeuses en plastique précisément environ 5 g de sol à analyser;
3. Ajouter au premier 10 ml d'eau osmosée à l'aide de la micropipette de 5 ml (2 x 5 ml) ;
4. Ajouter aux autres tubes 10 ml de chacune des solutions acides préalablement préparées soit 1 M, 0.5 M, 0.2 M, 0.1 M, 0.05 M, 0.02 M et 0.01 M à l'aide de la micropipette de 5 ml (2 x 5 ml) ;
5. Mettre le bouchon et agiter vigoureusement à l'aide de l'agitateur Wrist action pour une période de trente minutes;
6. Laisser reposer 24 heures (+/- une heure) puis prendre le pH (PSO-A20) ;
7. Laisser reposer à nouveau pendant 24 heures (+/- une heure) puis reprendre le pH (PSO-A20) ;
8. Si le pH a varié de plus de 0.03 unités de pH, conserver la valeur du pH à 48 h sinon, conserver la valeur du pH après 24 h.

## 4 CALCULS

La capacité tampon d'un sol ( $\beta$ ) s'exprime en cmol d'acide par Kg de sol sec. Il faut donc, pour y parvenir, tracer un graphique du pH en fonction de la quantité d'acide ajoutée en cmol  $H^+$ / Kg sol. On peut utiliser la masse de sol humide ou la masse de sol sec pour le calcul des points du graphique. Cependant, en utilisant la masse de sol sec on obtient directement la capacité tampon du sol autrement, il y a une correction à faire. La capacité tampon est, par convention, la quantité d'acide que l'on doit ajouter à un sol pour que son pH diminue d'une unité par rapport à son pH initial. Cette quantité d'acide se traduit par la pente de la droite au début de la courbe, lorsque le pH chute d'une unité.

## 5 RÉFÉRENCES

- Zagury, G.J. *et al.* (1997). Stabilisation de résidus acides miniers par des résidus alcalins d'usines de pâtes et papiers, *Environmental technology*, vol.18, pp 959-973.
- Zagury, G.J. (1997). Étude d'un traitement par biolixiviation au moyen de la microflore indigène ferroxydante des sols contaminés aux métaux lourds (Zn, Cu, Mn). Thèse de doctorat, Université de Sherbrooke, Québec, 176 p.